PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

X-1

(11)Publication number : 2002-105433

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl. C09K 3/00
C08F212/14
C08F220/02
C08F220/04
C08F220/24
C08F220/34
C08F220/38
C08F220/58
C08F222/02
C08F230/02
C09D133/14
C09D133/16
C09D157/12
C23C 26/00
// C09K 3/18

(21)Application number : 2000-302225

(22)Date of filing : 02.10.2000

(71)Applicant : LION CORP

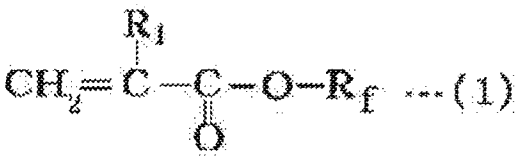
(72)Inventor : MARUYAMA TAKANOBU
AIKI YUJIRO
KOMATSU MASANORI

(54) FLUORINE-CONTAINING, SURFACE-TREATMENT AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorine-containing, surface-treatment agent capable of imparting sufficient stain resistance and anti-fogging properties to a substrate to be treated.

SOLUTION: The fluorine-containing, surface-treatment agent comprises a copolymer containing, in an amount within 1-70 mass%, a fluorine-containing vinyl monomer (A) bearing a fluoroalkyl group represented by formula (1) (wherein R1 is hydrogen or a 1-3C alkyl group; and Rf is an alkyl group containing fluorine atoms in the range of 2 to 31).



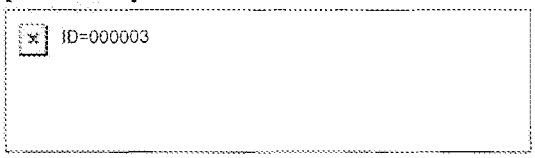
... (1)

* NOTICES *

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1]A fluoride content finishing agent, wherein a fluorine system vinyl monomer (A) which has a fluoro alkyl group expressed with a following formula (1) contains a copolymer contained in the range of 1 - 70 mass %.
[Formula 1]



(R1 in a formula is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-3, and Rf is an alkyl group which contains a fluorine atom in 2-31.)
[Claim 2]In the finishing agent according to claim 1, the above-mentioned copolymer, Besides the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A), tertiary amine or the 4th class ammonium content vinyl monomer (B), And a finishing agent, wherein it is a copolymer of both sexes amphiphilicity which contains an anionic vinyl monomer (C) as an essential ingredient and ratios of ** (B) and (C) are 10 - 90-mol% in B/(B+C).
[Claim 3]In the finishing agent according to claim 1, the above-mentioned copolymer, A finishing agent which is a copolymer of hydrophilic oil repellency which contains a sulfone group content hydrophilic nature vinyl monomer (D) expressed with a following formula (2) other than the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A) as an essential ingredient, and is characterized by containing ** (D) in this copolymer in the range of 20 - 95 mass %.

[Formula 2]

$$CH_2=\overset{R_2}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-A-R_3-SO_3M \cdots (2)$$

(R2 in a formula is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-3, A is O or NH, R3 is the straight chain shape, the branched state alkylene group, or alkenylene group of the carbon numbers 1-15, and M is hydrogen, alkali metal salt, or an ammonium derivative.)
[Claim 4]A finishing agent which is independent to a processed substrate which has a hard surface in the finishing agent according to any one of claims 1 to 3, or is characterized by spraying applying with a detergent, or making this processed substrate immersed, and giving fog resistance and antifouling property to this processed substrate.

[Claim 5]A finishing agent making a processed substrate which has a soft surface immersed with independence

or a detergent in the finishing agent according to any one of claims 1 to 3, and giving antifouling property to this processed substrate.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the fluoride content finishing agent used for a surface modifier etc. It can use for refining of soft surfaces, such as hard surfaces and hair, such as stainless steel and a plastic, and textiles, especially, and is related with the fluoride content finishing agent which gives antifouling and an antifog function to those processed surfaces.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally the art of processing soft surfaces, such as a hard surface and hair, such as stainless steel, glass, and various plastics, and textiles, is developed, and antifouling property and fog resistance are given to a processed substrate by this processing. About such a finishing agent, various proposals are made from the former. For example, the finishing agent containing the amphoteric polymer compound obtained by copolymerization of a cationic vinyl monomer and an anionic vinyl monomer for plastics is indicated by JP,62-260895,A. This finishing agent has a point which should be improved to the adsorptivity to the object face of a surface treatment, etc. The 4th class ammonium content vinyl monomer, a carboxyl group containing vinyl monomer, and an acrylamide (meta) system vinyl monomer are used as an essential ingredient, and the polymers copolymer with the structure to which this was made to carry out copolymerization of the other vinyl monomers is indicated by JP,53-149292,A. It is not a finishing agent [aiming at the fog resistance of a processed substrate, or antifouling property] aiming at this copolymer being used for a paper reinforcing agent or a polymer coagulant, and giving paper durability enhancement and a condensation function. The emulsion composition of the fluoride synthetic resin which makes two or more sorts of fluorine system vinyl monomers come to polymerize is indicated by JP,2-191654,A. Although this constituent is proposed as a cheap surface-active agent, improvement is still expected from the performance, handling, etc.

[0003]The detergent composition for tableware containing the 2 yuan copolymer of an anionic vinyl monomer and a cationic vinyl monomer is indicated by JP,1-55320,B. Surface reforming treatment is not expected in such a detergent composition for tableware. The thing using the high molecular compound which has the fluorine atom which combined JP,3-234870,A with the carbon atom of the main chain, for example, a tetrafluoroethylene vinyl ether copolymer, is known. However, since dilution use is carried out by organic solvents, such as toluene and xylene, when there is a process of processing a low fluoride content water and oil repellent agent further and a low fluoride content water and oil repellent agent is used after processing **** by a high fluoride water and oil repellent agent in this case, a work environment top problem is seen. JP,9-59041,A is made to distribute a silicon precursor in carrier fluid, and the finishing agent which gives fog resistance to a processed substrate side via a photocatalyst is indicated. this used the reaction -- half--- it is a lasting surface treatment method. The finishing

agent processed with the fluorine polymer which processes metal salt more than divalent for the textiles which are processed substrates, next contains in JP,7-34384,A the hydrophilic functional group in which this metal and coordination are possible is indicated. Since the treating operation of this finishing agent is impossible in once, its work is complicated.

[0004]Conventionally, the finishing agent using a fluorine system copolymer is also developed. For example, although JP,2-132101,A, JP,2-147601,A, etc. other than above-mentioned JP,2-191654,A and JP,7-34384,A are mentioned, these do not dissolve in a drainage system solvent. Therefore, it is considered as the emulsion. The ingredient for forming an emulsion in addition to polymers is needed, and this has the problem that a product combination presentation is restricted from the point of securing product stability. A finishing agent has many things which contact by anticipated use and which are [moisture] easy too much and can take a processing agent easily with water etc., and is expected the modifier which has durable antifouling and antifog function.

[0005]Dirt does not adhere easily and various finishing agents which give hydrophilic oil repellency as a substrate which can be dropped easily are also proposed in recent years. usually, as for surface wettability, work of adhesion wettability is defined by the formula of Young (young people) from the formula of Dupre-Good (********- - - good). What what generally shows oil repellency shows water repellence as surface character, and shows hydrophilic nature from these formulas shows lipophilic property. On the other hand, after after desiccation shows water repellence and the surface immerses it in water, the polymers (flip-flop mechanism) from which the surface changes to hydrophilic nature are indicated (PolymerPreprint Japan 45 2922-2923 (1996)). However, the polymers of the above-mentioned statement have fluoride in structure, and usually (after desiccation) show water and oil repellency. Since it does not adapt itself to water immediately when these polymers are used for a coating agent for this reason, and oil contamination once adheres, in wiping by a wet rag etc., it is hard to remove dirt easily, and is, and there is a problem. The invention which reforms surface character to hydrophilic oil repellency is indicated by JP,5-331455,A and JP,10-245419,A. However, the total monomers which each modifier given in these constitutes do not have a vinyl group, The special polymerizing methods, such as making fluoride react to a silane compound (JP,5-331455,A), and dissolving a fluorine compound in a photopolymerization nature monomer (JP,10-245419,A), are needed. JP,5-331455,A has the statement of the thing which makes hydrophilic oil repellency reveal by mixing an oil-repellent base and a hydrophilic group agent, and it is accompanied by the difficulty about pharmaceutical-preparation-izing -- the necessity of mixing uniformly two kinds of completely different bases of the compatibility over a solvent is in the top which needs the time and effort which manufactures two kinds of bases.

[0006]When JP,10-245419,A also polymerizes polymers, there is a manufacturing process of mixing the fluorine containing compound compounded beforehand. The part which processing beforehand at a place to use both gazettes (JP,5-331455,A, JP,10-245419,A) of both etc. operates has restriction. For this reason, it cannot be used easily but sufficient function can be revealed to no article surfaces at a place to use. The patent which gave antifouling property using a water-and-oil-repellency base as a view of an easy cleaning system from the former is indicated by JP,8-41416,A and JP,6-279687,A. However, since these patents are water and oil repellency, once dirt adheres, the perviousness of water worsens and they cannot remove dirt easily by damping with a damp towel etc. Although the method of the conventional technology as an antifog processing agent processing the surface with a surface-active agent has been taken, it is temporary and neither of the methods reveals continuous fog resistance. For this reason, the invention which solicited durable fog resistance is indicated by JP,2000-192019,A and JP,9-59041,A. However, as these directions for use, JP,2000-192019,A heat-treats a coating surface at 140 **, and JP,9-59041,A cannot be easily used from using the photocatalyst. The finishing agent using the polymers copolymer containing a sulfone group content hydrophilic nature vinyl monomer and a fluoro alkyl group content vinyl monomer is developed. For example, JP,63-10611,A other than above-mentioned JP,2-147601,A and JP,7-34384,A is mentioned. However, inventions given in JP,63-10611,A are polymers which have

a graft chain (the daily doses of a side chain are 1000-100000) as an essential ingredient in polymers, and a use is also a dispersing agent for emulsion polymerizations.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to provide the fluoride content finishing agent which can fully give antifouling property and fog resistance to a processed substrate. In spite of being able to process this invention, without receiving restriction of the kind of processed substrate, and the base material surface after coating treatment desiccation having the more outstanding antifouling property and fog resistance and being able to use it with a drainage system solvent moreover, Then, even if it contacts water, it is firmly fixed to the surface, and it aims at providing the fluoride content finishing agent which can prevent adhesion of dirt, dust, etc. and can remove the adhering thing easily. This invention only performs spreading etc. to further various processed substrate sides simply, and an object of this invention is to provide the antifouling property excellent in the substrate side, and fog resistance.

[0008]

[Means for Solving the Problem]This invention persons came to solve an aforementioned problem by using a polymers copolymer which consists of a specific vinyl monomer as a finishing agent, as a result of repeating research wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved. That is, this invention attains the above-mentioned purpose by adopting composition of following the (1) - (5).

(1) A fluoride content finishing agent, wherein a fluorine system vinyl monomer (A) which has a fluoro alkyl group expressed with a following formula (1) contains a copolymer contained in the range of 1 - 70 mass % (finishing agent of the first this invention).

[0009]

[Formula 3]

$$CH_2=\underset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-R_f \quad \cdots(1)$$

[0010](R1 in a formula is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-3, and Rf is an alkyl group which contains a fluorine atom in 2-31.)

[0011](2) In the finishing agent of a statement, to the above (1) the above-mentioned copolymer, Besides the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A), tertiary amine or the 4th class ammonium content vinyl monomer (B), And a finishing agent, wherein it is a copolymer of both sexes amphiphilicity which contains an anionic vinyl monomer (C) as an essential ingredient and the ratios of ** (B) and (C) are 10 - 90-mol% in B/(B+C) (finishing agent of the second this invention).

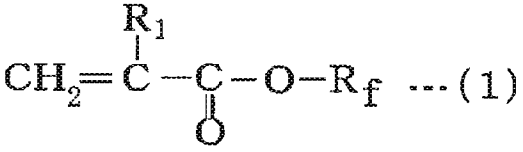
[0012](3) In the finishing agent of a statement, to the above (1) the above-mentioned copolymer, It is a copolymer of hydrophilic oil repellency which contains the sulfone group content hydrophilic nature vinyl monomer (D) expressed with a following formula (2) other than the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A) as an essential ingredient, The finishing agent containing ** (D) in this copolymer in the range of 20 - 95 mass % (finishing agent of the third this invention).

[0013]

[Formula 4]

$$CH_2=\underset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-A-R_3-SO_3M \cdots(2)$$

[0014](R2 in a formula is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-3, A is O or NH, R3 is the straight chain shape, the branched state alkylene group, or alkenylene group of the carbon numbers 1-15, and M is hydrogen, alkali metal salt, or an ammonium derivative.)
(4) The above (1) Finishing agent which is independent to the processed substrate which has a hard surface in the finishing agent of a statement in either of - (3), or is characterized by spraying applying with a detergent, or making this processed substrate immersed, and giving fog resistance and antifouling property to this processed substrate.
(5) The above (1) Finishing agent making the processed substrate which has a soft surface immersed in either of - (3) with independence or a detergent in the finishing agent of a statement, and giving antifouling property to this processed substrate.
[0015]
[Embodiment of the Invention]Hereafter, an embodiment of the invention is described in detail. The fluoride content finishing agent concerning the first this invention contains the copolymer in which the fluorine system vinyl monomer (A) which has a fluoro alkyl group is contained in the range of 1 - 70 mass %. The above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A) has the structure expressed with a following formula (1).
[0016]
[Formula 5]



[0017]R1 in the above-mentioned formula is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-3, and Rf is the range of 2-31, and an alkyl group especially included in 2-25 preferably about a fluorine atom. When the sufficient antifouling property and fog resistance for the fluoride content polymers copolymer cannot be demonstrated as the number of the fluorine atoms in Rf is less than two, and the number of fluorine atoms exceeds 31, a precipitate on manufacture is formed and there is a possibility that the system of reaction may become disadvantageous.
[0018]Concretely the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A) 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluorodecyl methacrylate, 1 H,1 H,5H-octafluoropentyl methacrylate, 2,2,3,3-tetrafluoro propyl methacrylate, 2,2,2-trifluoroethylmethacrylate, 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluoro decyl acrylate, 1H, 1H, 5H-octafluoropentyl acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoropropylacrylate, It is mentioned by 2, 2, and 2-trifluoroethyl acrylate and a more desirable thing, 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluorodecyl methacrylate, 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluoro decyl acrylate, 1H and 1H, 5H-octafluoropentyl methacrylate, 1H and 1H, 5H-octafluoropentyl acrylate, etc. are mentioned. 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluorodecyl methacrylate etc. can be mentioned preferably.
[0019]Copolymerization of the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A) is carried out to other monomers, and it can mention cationicity, anionic, a nonionic vinyl monomer, etc. as other monomers. Although the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A) contained in the above-mentioned copolymer is based also on character of other monomers, it needs to contain in the range of 1 - 70 mass %. If a fluorine system vinyl monomer (A) is the range of 1 - 70 mass %, the above-mentioned copolymer obtained by it will give sufficient antifouling property and fog resistance to a processed substrate side. Two or more sorts of fluorine system vinyl monomers (A) may be used for the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, and it can be used as long as the total quantity is within the limits of 1 - 70 mass %.
[0020]The above-mentioned fluoride content polymers copolymer is manufactured by the conventional radical

polymerization method. In this case, as a polymerization initiator, various kinds of publicly known things can be used conventionally, If it has the capability to start a radical polymerization, there will be no restriction in particular, For example, benzoyl peroxide, 2,2-azobisisobutyronitrile, 2,2-azobis (2-methylbutyronitrile), 2,2-azobis (2,4-JIBARERO nitril), 2,2-azobis (2-amidinopropane) Two hydrochlorides, 2,2-azobis (N,N-dimethyleneisobutylamidine), potassium persulfate, ammonium persulfate, hydrogen peroxide, etc. are mentioned, and an azo compound is preferred. As a polymerization method, the publicly known polymerizing methods, such as solution polymerization, bulk polymerization, and a precipitate polymerization, are used. Although polymerization temperature changes with solvents to be used, generally it is 30 ** to 100 **, and polymerization time is 24 hours from 1 hour.

[0021]Thus, an average molecular weight of the above-mentioned polymers copolymer obtained has the preferred range of 1000 thru/or 1 million, and this molecular weight is further limited by combination, the purpose, etc. of other monomers other than a fluorine system vinyl monomer (A).

[0022]In the first this invention, although carrier fluid is made to distribute the above-mentioned fluoride content polymers copolymer and a finishing agent is provided, as for concentration of a fluoride content polymers copolymer in the finishing agent, it is preferred that it is 0.01 to 30 mass %, and it is 0.01 to 20 mass % more preferably. As for the above-mentioned finishing agent, it is preferred that it is a fluid, and, as for the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, it is desirable to be able to make it distribute as an emulsion (granular), gel, and liquid in a fluid, and for it to be liquefied and to make it distribute stably especially. As carrier fluid, although water, an organic solvent, etc. can be mentioned, it is desirable that they are water, aqueous-phase solubility organic solvents, or these mixed solvents preferably. If shown in a finishing agent of the first this invention constituted in this way, antifouling property and fog resistance can fully be given to a processed substrate side.

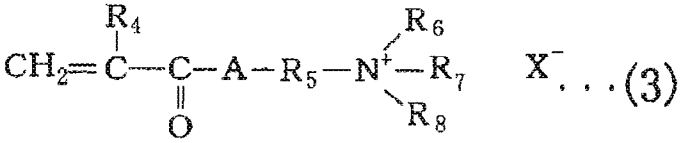
[0023]In a finishing agent of the first this invention, one sort, such as anionic [of a detergent etc.], cationicity, nonionicity, and an ampholytic surface active agent, or two sorts or more may be used together. The above-mentioned finishing agent is independent, or it is used with a detergent and it can process a substrate side by spreading, immersion, or spraying. That is, in addition to antifouling property or fog resistance, detergency can be given by preparing a detergent for surface treatments containing the above-mentioned fluoride content polymers copolymer. In such a detergent for surface treatments, for example An anionic surface-active agent, Plasticizers (ethylcarbitol etc.), chelating agents (EDTA etc.), solvents (ethanol etc.) and pH adjusters (citrate etc.), perfume besides surface-active agents, such as a cationic surface-active agent, a nonionic surface-active agent, and an ampholytic surface active agent, etc. can be used together. Under the present circumstances, it is good to make an anionic surface active agent and/or a nonionic surface active agent contain 0.01 to 10% in a detergent for hard surfaces.

[0024]Next, in a finishing agent concerning the second this invention the above-mentioned copolymer, Besides a fluorine system vinyl monomer (A), tertiary amine or the 4th class ammonium content vinyl monomer (B), And it is a copolymer of both sexes amphiphilicity which contains an anionic vinyl monomer (C) as an essential ingredient, and a ratio of (B) and (C) needs to 10 - 90-mol be % at B/(B+C), and can obtain a fluoride content polymers copolymer of both sexes amphiphilicity which was further excellent by this.

[0025]A vinyl monomer which has the at least one 4th class ammonium expressed with a following formula (3) or the 3rd class amino group as the above-mentioned tertiary amine or the 4th class ammonium content vinyl monomer (B) is preferred.

[0026]

[Formula 6]



However, the inside R4 of the above-mentioned formula is shown, and the alkyl group of H or the carbon numbers 1-3 A, O or NH is shown, R5 may show the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1-8, and may also contain one or more hydroxyl groups, R6 shows the alkyl group of H or the carbon numbers 1-12, and R7 and R8 show the alkyl group of the carbon numbers 1-12. X ¯ shows counteranion.

[0027]The above-mentioned tertiary amine or the 4th class ammonium content vinyl monomer (B), When these monomers show cationicity, halogen, a sulfuration thing, oxalic acid, citrate, etc. are applied as counteranion, and in particular, although application of a chloride and a bromide is preferred, it is not necessary to need counteranion depending on the case. As this example, chloridation dimethylamino ethyl acrylate, chloridation dimethylaminoethyl methacrylate, Dimethylaminoethyl acrylamide chloride, chloridation diethylamino ethyl acrylate, Chloridation diethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl acrylamide chloride, Chloridation dimethylaminopropylacrylate, dimethylaminopropyl chloride methacrylate, Chloridation dimethylamino pro BIRUAKURIRUAMIDO, chloridation trimethyl aminoethyl acrylate, Chloridation trimethyl aminoethyl methacrylate, chloridation trimethyl aminopropyl acrylate, chloridation trimethyl aminopropyl methacrylate, chloridation triethyl aminoethyl acrylate, chloridation 1-trimethyl amino-2-hydroxypropyl methacrylate, [3-(meta-acrylic amino) propyl] Trimethylammonium chloride etc. may be mentioned, one sort may be used and it may use combining two or more sorts.

[0028]As an anionic vinyl monomer (C) in a copolymer used for the second this invention, For example, vinylsulfonic acid, allylsulfonic acid, methacrylic sulfonic acid which are mentioned later, Sulfonic acid, such as styrene sulfonic acid and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid. Acrylic acid, methacrylic acid (it marks an acrylic and methacrylic one as an acrylic (meta) hereafter), The carboxylic acid which has vinyl groups, such as crotonic acid and maleic acid, vinylphosphonic acid, Phosphoric acid, such as vinyl phosphate and acid phosphoxyethyl (meta) acrylate, is mentioned, Also in these, salts of the carboxylic acid which has a vinyl group, or sulfonic acid ** are acrylic acid (meta) and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid desirable still more preferably. It may use by an anionic vinyl monomer, **, and independent, and may use combining two or more sorts. An anionic vinyl monomer used by this invention can also be used in a form of a mixture with the salt or acid. A salt with basic compounds, such as ammonia, triethylamine, triethanolamine besides alkali metal salt, can be mentioned to these salts. It is good also as a fluoride content polymers copolymer of this invention for alkali chemicals to neutralize an anionic vinyl monomer of a copolymer obtained by this invention. A polymers copolymer which consists of these may also contain other monomers which have an unsaturated bond in which (A), (B), (C), and a radical polymerization are possible. As for an average molecular weight of the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, 1000-1,500,000 are preferred, and 1000-1 million are more preferably preferred, and also it is good to be referred to as 5000-800,000. Since viscosity becomes high in that in which a molecular weight exceeds 1,500,000, combination becomes difficult, and a molecular weight cannot reveal the target performance in less than 1000 thing.

[0029]monomer 100 mass % In the second this invention, the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A) which has a fluoro alkyl group in the above-mentioned copolymer hits like the first this invention, It becomes impossible to reveal one to 70 mass %, and performance which one to 60 mass % and solubility [preferably as opposed to / two to 55 mass % and when it is three to 50 mass % more preferably and exceeds 70 mass % / a drainage system solvent] fall especially, and is made into the purposes, such as antifouling property and fog resistance, by less than 1 mass %. a ratio of the above-mentioned tertiary amine or a quarternary-ammonium-salt

content vinyl monomer (B), and an anionic vinyl monomer (C) -- B/(B+C) -- 10 - 90-mol% -- preferably, 20-85-mol%, it is 30-75-mol% more preferably, and cannot fully perform revealing performance made into the purposes, such as antifouling property and fog resistance, out of 10-90-mol% of the range of the above-mentioned setting-out ratio.

[0030]In the second this invention, since copolymers of above-mentioned vinyl monomer (A) - (C) are both sexes amphiphilic polymers, the above-mentioned finishing agent can be provided with a drainage system solvent. Concentration of the above-mentioned copolymer in the above-mentioned finishing agent is 0.1 to 15 mass % preferably [that it is 0.01 to 20 mass %], and more preferably. If the above-mentioned copolymer contains in a finishing agent within the limits of 0.01 - 20 mass %, sufficient antifouling effect and the antifog effect can be demonstrated. Although it is preferred that it is a drainage system solvent gestalt as for the above-mentioned finishing agent, a drainage system solvent in water itself ******, It may be drainage system solvents, such as lower alcohol, oxide, and ketone (aqueous-phase solubility organic solvent), a mixed solvent of those, etc., and each solvent can be added in the range which does not have an adverse effect on the solubility of the above-mentioned copolymer, and stability, or it can be used. The finishing agent of the second this invention can use together one sort, such as anionic [of a detergent etc.], cationicity, nonionicity, and an ampholytic surface active agent, or two sorts or more like the first this invention. The above-mentioned finishing agent is independent, or it is used with a detergent and it can process a substrate side by spreading, immersion, or spraying.

[0031]When a fluoride content finishing agent concerning the second above this invention is used for the surface treatments of a variety and various processed substrates, a further outstanding treatment effect is demonstrated. Especially the above-mentioned copolymer is contained as a constituent of a drainage system solvent, and can be easily coated on the surface of a substrate. This does not receive restriction of a kind of processed substrate, but has the outstanding antifouling property, moreover, in spite of use of a drainage system solvent, even if it contacts water after that, is firmly fixed to the surface and prevents adhesion of dirt and dust. It is easily removable even if it adheres.

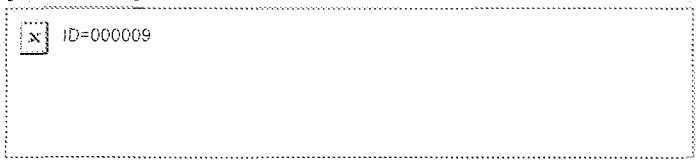
[0032]That is, use of a drainage system solvent is possible for the above-mentioned fluoride content polymers copolymer used for the second this invention as carrier fluid, and a drainage system solvent functions as stable carrier fluid of a fluoride content polymers copolymer. Therefore, a finishing agent concerning the second this invention can be used by drainage system solution states, and soft surfaces, such as hard surfaces, such as stainless steel, glass, and various plastics, and hair, and textiles, are mentioned as the processing-object surface. The above-mentioned finishing agent prevents adhesion of dirt of these surfaces and dust, or removes an adhering thing simply. From this the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, It has a function also as a surface treatment ingredient in liquid detergents for dwellings, such as detergents for textiles, such as hair and detergents for the bodies, such as a shampoo, rinse, and soap, and cosmetics, garments, a curtain, and furniture made of cloth, a kitchen, a range, a tile, a bus, glass, a mirror, a wooden furniture, a floor, and a household appliance, and a home detergent.

[0033]In a finishing agent which furthermore starts the third this invention, the above-mentioned copolymer, It is a hydrophilic oil repellency polymers copolymer which contains a sulfone group content hydrophilic nature vinyl monomer (D) other than the above-mentioned fluorine system vinyl monomer (A) as an essential ingredient, The film characteristic of this copolymer is a copolymer which are 45 degrees or less of angles of contact with water, and not less than 65 degrees of angles of contact with vegetable oil (surface tension about 30 mN/m), and it is a copolymer of hydrophilic oil repellency which the above (D) contains in this copolymer in the range of 20 - 95 mass %. In the above-mentioned copolymer, if an angle of contact with water exceeds 45 degrees, a wet dustcloth etc. cannot wash easily. Oil contamination reaches powerfully that an angle of contact with vegetable oil is less than 65 degrees, and it cannot wash easily. As the above-mentioned sulfone group content hydrophilic nature vinyl monomer (D), at least one or more sorts of vinyl monomers expressed with a following formula (2) are

mentioned.

[0034]

[Formula 7]



[0035]R2 in the above-mentioned formula is hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-3, and here A, It is O or NH, R3 is the carbon numbers 1-15 especially the straight chain shape of 1-10, a branched state alkylene group, or an alkenylene group, and M is hydrogen, alkali metal salt, or an ammonium derivative.

[0036]As the above-mentioned sulfone group content hydrophilic nature vinyl monomer (D), For example, acrylamide methanesulfonic acid, acrylamide ethane sulfonic acid, Methanesulfonic acid acrylate, ethane-sulfonic-acid acrylate, acrylamide propanesulfonic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, 2-methacrylamide 2-methylpropanesulfonic acid, 2-acrylamide n-butanesulfonic acid, etc. are mentioned. 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid etc. are preferred especially among these sulfone group content hydrophilic nature vinyl monomers (D).

[0037]As these sulfone groups, not only an acid type but its salt is contained. The salt may be used together with independent or an acid type, and copolymerization may be carried out. As a salt of a sulfone group content monomer, organic amine salt, such as each alkali metal salt, ammonia, triethylamine, triethanolamine, and monoethanolamine, etc. are mentioned. It is good also as the above-mentioned fluoride content polymers copolymer for alkali chemicals to neutralize a sulfone group content monomeric unit of a copolymer obtained.

[0038]The above-mentioned fluoride content polymers copolymer in the third this invention may carry out copolymerization of other monomers other than a fluorine system vinyl monomer (A) and a sulfone group content vinyl monomer (D). As a kind of monomer, the two above-mentioned sorts of monomers and copolymerization are possible, and it will not be limited especially if it is a monomer which does not affect hydrophilic oil repellency. As a kind of such a monomer, a hydrophobic vinyl monomer (E), a nonionic hydrophilic monomer (F), and an ionicity vinyl monomer (G) are mentioned. Tertiary amine mentioned above or a quarternary-ammonium-salt content vinyl monomer (B), and an anionic vinyl monomer (C) can be mentioned to an ionicity monomer (G), and the detailed explanation is omitted.

[0039]As the above-mentioned hydrophobic vinyl monomer (E), methyl acrylate, methyl methacrylate, Ethyl acrylate, ethyl methacrylate, butyl acrylate, Butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, decyl acrylate, Decyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl methacrylate, etc. are mentioned.

[0040]As a nonionic hydrophilic monomer (F), Acrylamide, methacrylamide, polyethylene-glycol acrylate (degrees of polymerization 1-30 of ethylene oxide), Polyethylene-glycol methacrylate (degrees of polymerization 1-30 of ethylene oxide), Methoxy polyethylene-glycol acrylate (degrees of polymerization 2-30 of ethylene oxide), methoxy polyethylene-glycol methacrylate (degrees of polymerization 2-30 of ethylene oxide), etc. are mentioned.

[0041]Also in the above-mentioned fluoride content polymers copolymer in the third this invention, the above-mentioned fluoro alkyl group content vinyl monomer unit (A) needs to be 1-70 mass % Included, and is 2 - 60 mass % preferably. In the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, a sulfone group content hydrophilic nature vinyl monomer unit (D) needs to be 25-95 mass % Included, and is 30 - 95 mass % preferably.

In the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, as for quantity of the above-mentioned hydrophobic monomer (E), a nonionic hydrophilic monomer (F), and an ionicity monomer (G), 0-30 mass % Being contained is preferred as the whole quantity, and it is 0 - 25 mass % more preferably. The above-mentioned fluoride content polymers copolymer may be a random copolymer or block copolymer of above-mentioned (A) - (G) ingredient.
[0042]As the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, what shows at least 1000 or more average molecular weight from a point of film nature is preferred, and a thing of 1 million or less molecular weight is preferred from solubility over a solvent. It is 2000-800,000 more preferably.
[0043]Like the first this invention, the third this invention makes carrier fluid distribute the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, and provides a finishing agent. As for concentration of a fluoride content polymers copolymer in the finishing agent, it is preferred that it is 0.01 to 30 mass %, and it is 0.01 to 20 mass % more preferably. As for the above-mentioned finishing agent, it is preferred that it is a fluid, and, as for the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, it is desirable to be able to make it distribute as an emulsion (granular), gel, and liquid in a fluid, and for it to be liquefied and to make it distribute stably especially. As carrier fluid, although water, an above-mentioned organic solvent, etc. can be mentioned, they are water, aqueous-phase solubility organic solvents, or these mixed solvents preferably. If shown in a finishing agent constituted in this way, antifouling property and fog resistance can fully be given to a processed substrate side. The finishing agent of hydrophilic oil repellency of the third this invention can use together one sort, such as anionic [of a detergent etc.], cationicity, nonionicity, and an ampholytic surface active agent, or two sorts or more like the first this invention. The above-mentioned finishing agent is used with an independent or above-mentioned detergent, and can process a substrate side by spreading, immersion, or spraying.
[0044]Outstanding dirt removal nature (antifouling property) and fog resistance can be given by making the object surface process the above-mentioned hydrophilic oil repellency finishing agent. Under the present circumstances, as the object surface, glass, earthenware, a plastic, a tile, a floor, textiles, polyester, acrylic products, the skin, hair, paper, ABS plastics, etc. are mentioned. Therefore, when the above-mentioned fluoride content polymers copolymer reforms the processed substrate side to hydrophilic oil repellency, it is possible to make further outstanding dirt removal nature (antifouling property) and fog resistance reveal.
[0045]
[Example]Next, this invention is further explained in full detail according to an example and a comparative example. This invention is not restricted to these examples at all. First, a fluorine system vinyl monomer (A), tertiary amine or the 4th class ammonium content vinyl monomer (B), and an anionic vinyl monomer are used for Example 1 thru/or Example 10.
[0046]To separable FURAKO which attached <Example 1> cooling refluxing pipe, a thermometer, a nitrogen introducing pipe, and agitating equipment. 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) : 36 g, Methacrylic acid dimethylamino ECHIRUME chill chloride salt (DMC) : 9 g, 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluoro decyl acrylate (17F) : 5 g, 10.8 g of monoethanolamine, the 2,2-azobis (2-amidinopropane) hydrochloride 0.69g, and 200 g of ethanol/ion exchange water (= 70/30wt%) were prepared, and it stirred for 30 minutes at the room temperature, blowing nitrogen. Temperature up of the system of reaction was carried out to 85 **, and the reaction was performed for 6 hours. Output was picked out from the reactor and 45g of solids of polymers were obtained by making it reprecipitate by hexane. The average molecular weight of the obtained polymers was 150,000. Other polymers other than Examples 9 and 10 and comparative example 3 were manufactured by the same polymerizing method as the above.
[0047]<Example 2> monomer -- 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid (AMPS): -- 20 g, Methacrylic-acid dimethylamino ECHIRUME chill chloride salt (DMC): It was referred to as 10 g and 1 H,1 H,5H-octafluoropentyl methacrylate (8FM):20g, and polymerized on the same conditions as Example 1 except having put in monoethanolamine:6g.

<Example 3> monomer -- 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid (AMPS): -- 30.5 g, Methacrylic-acid dimethylamino ECHIRUME chill chloride salt (DMC): It was referred to as 14.5 g and 1 H,1 H,5H-octafluoropentyl acrylate (8F):5g, and polymerized on the same conditions as Example 1 except having put in monoethanolamine:9.2g.

[0048]<Example 4> monomer -- methacrylic acid (MAA): -- it polymerized on the same conditions as Example 1 except having been referred to as 3 g, dimethylaminoethyl methacrylate (DM):22g, and 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluorodecyl methacrylate (17FM):25g.

<Example 5> monomer -- methacrylic acid (MAA): -- it polymerized on the same conditions as Example 1 except having been referred to as 5.5 g, dimethylaminoethyl methacrylate (DM):29.5g, 2, 2 and 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate (6MF):15g.

<Example 6> monomer -- 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid (AMPS): -- 6.75 g, Methacrylic aminopropyl trimethylammonium chloride (MAPTA): It was referred to as 16.75 g and 2,2,2-trifluoroethyl acrylate (6F):26.5g, and polymerized on the same conditions as Example 1 except having put in monoethanolamine:2.2g.

[0049]<Example 7> monomer -- methacrylic acid (MAA): -- it polymerized on the same conditions as Example 1 except having been referred to as 13 g, dimethylaminoethyl methacrylate (DM):35g, and 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluorodecyl methacrylate (17FM):2g.

<Example 8> monomer -- 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid (AMPS): -- 36 g, Methacrylic aminopropyl trimethylammonium chloride (MAPTA): It was referred to as 12.75 g and 2,2,2-trifluoroethyl acrylate (6FM):1.25g, and polymerized on the same conditions as Example 1 except having put in monoethanolamine:10.85g.

[0050]To separable FURAKO which attached <Example 9> cooling refluxing pipe, a thermometer, a nitrogen introducing pipe, and agitating equipment. 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) : 41.5 g, Methacrylic aminopropyl trimethylammonium chloride (MAPTA) : 7.75 g, 1H, 1H, 5H-octafluoropentyl methacrylate (8FM) : 0.75 g, It stirred for 30 minutes at the room temperature, having prepared 12.5 g of monoethanolamine, the 2,2-azobis (2-amidinopropane) hydrochloride 0.45g, and 90 g of ethanol/ion exchange water (= 70/30wt%), and blowing nitrogen. Temperature up of the system of reaction was carried out to 55 **, and the reaction was performed for 14 hours. Output was picked out from the reactor and 47g of solids of polymers were obtained by making it reprecipitate by hexane. The average molecular weight of the obtained polymers was 1,400,000.

[0051]To separable FURAKO which attached <Example 10> cooling refluxing pipe, a thermometer, a nitrogen introducing pipe, and agitating equipment. 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) : 3 g, Methacrylic acid dimethylamino ECHIRUME chill chloride salt (DMC) : 18 g, 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluorodecyl methacrylate (17FM) : 29 g, It stirred for 30 minutes at the room temperature, having prepared 0.9 g of monoethanolamine, the 2,2-azobis (2-amidinopropane) hydrochloride 2.12g, and 450 g of ethanol/ion exchange water (= 70/30wt%), and blowing nitrogen. Temperature up of the system of reaction was carried out to 85 **, and the reaction was performed for 4 hours. Output was picked out from the reactor and 41g of solids of polymers were obtained by making it reprecipitate by hexane. The average molecular weight of the obtained polymers was 8000.

[0052]the <comparative example 1> monomer -- methacrylic acid (MAA): -- it polymerized on the same conditions as Example 1 except having been referred to as 0.5 g and methacrylic acid dimethylamino ECHIRUME chill chloride salt (DMC):49.5g.

the <comparative example 2> monomer -- 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid (AMPS): -- it polymerized on the same conditions as Example 1 except having been referred to as 0.5 g and methacrylic acid dimethylamino ECHIRUME chill chloride salt (DMC):49.5g.

the <comparative example 3> monomer -- 2-acrylamide isobutane sulfone (AMPS) acid: -- 48 g, Dimethylaminoethyl-methacrylate (DM): 1.75g, 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluoro decyl acrylate (3FM): It

polymerized on the same conditions as Example 10 except having been referred to as 0.25 g. The presentation and physical properties of a constituent in the above example and comparative example are shown in the following table 1.

[0053]

[Table 1]

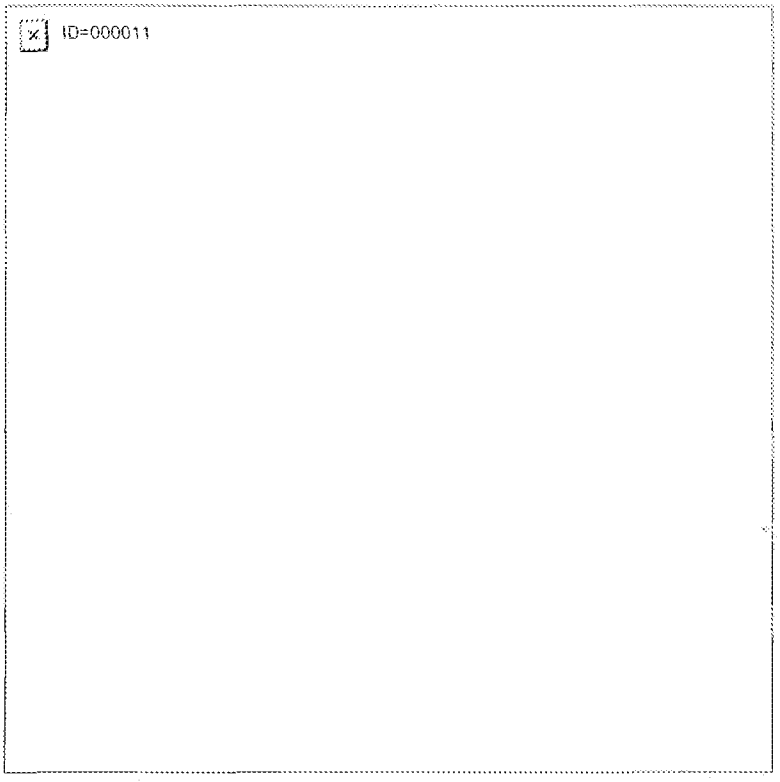
サンプル	分子量	モノマーの種類	フッ素モノマー量(%対ポリマー)	モル比(アニオン/カチオン)
実施例1	15万	AMPS/DMC/17F	10	80/20
実施例2	15万	AMPS/DMC/8FM	40	67/33
実施例3	15万	AMPS/DMC/8F	10	68/32
実施例4	15万	MAA/DM/17FM	50	20/80
実施例5	15万	MAA/DM/6FM	30	26/74
実施例6	15万	AMPS/MAPTAC/6F	53	30/70
実施例7	15万	MAA/DM/17FM	4	40/60
実施例8	15万	AMPS/MAPTAC/6FM	2.5	75/25
実施例9	140万	AMPS/MAPTAC/8FM	1.5	85/15
実施例10	8千	AMPS/DMC/17FM	58	14/86
比較例1	15万	MAA/DMC		2/98
比較例2	15万	AMPS/DMC		1/99
比較例3	140万	AMPS/DM/3FM	0.5	97/3

[0054]Next, in accordance with the following valuation methods, the evaluation test was done for the constituent obtained by the above-mentioned example and the comparative example. The valuation method is as follows and shows the result in Table 2 and 3.

[0055]Using the polymers copolymer obtained by the <antifouling property evaluation 1> example and the comparative example, it blended so that macromolecule concentration might become 5 mass %, and after spreading and desiccation and vegetable oil were used for 2.5x7.5-cm slide glass for this constituent, and that antifouling property was judged visually. The standard is as follows.

O : -- completely -- oil-contamination-less O: -- almost -- oil-contamination-less **: -- using the polymers copolymer and active agent solution which were obtained for a while by the example with [with oil contamination / x:] oil contamination <the antifouling property evaluation 2>, and the comparative example, Lauryldimethyl betaine aminoacetate : 0.07 mass %, lauryl ethoxy sulfate:0.17 mass %, Ethanol: It blended so that macromolecule concentration might become 5 mass % at 5 mass %, and after spreading and desiccation and vegetable oil were used for 2.5x7.5-cm slide glass for this constituent, and that antifouling property was judged visually. The

standard is as follows.
O : -- completely -- oil-contamination-less O: -- almost -- oil-contamination-less **: -- a few -- those with x:oil contamination with oil contamination [0056]In order to evaluate the antifouling property of the <adhesion [of carbon black] remaining evaluation 1> solid pollutant, apply each sample whose macromolecule concentration is 5%, and are water and it rinses, After performing distance discarded once it sprinkles carbon black, the visual judgment of the adhesion condition of carbon black after washing in cold water again was carried out on the following standards.
O : -- O: which carbon black does not attach at all -- **: which carbon black hardly attaches -- x: which remains slightly, in order to evaluate the antifouling property of the <adhesion [of carbon black] remaining evaluation 2> solid pollutant currently attached considerably, Lauryldimethyl betaine aminoacetate : 0.07 mass %, lauryl ethoxy sulfate:0.17 mass %, Ethanol: After performing distance discarded once it applies to 5 mass % the sample whose macromolecule concentration is 5%, and is water, it rinses and it sprinkles carbon black, the visual judgment of the adhesion condition of carbon black after washing in cold water again was carried out on the following standards.
O : -- O: which carbon black does not attach at all -- **: which carbon black hardly attaches -- x: which remains slightly -- attach considerably[0057]In order to evaluate the antifouling property of the <antifouling evaluation 1 of textiles> textiles thing, after infiltrating into a towel each sample whose macromolecule concentration is 5% and drying, 2 g of red chili pepper oil was infiltrated. Then, the washing machine washed and the visual judgment of the adhesion condition of red chili pepper oil was carried out on the following standards.
O : -- O: which red chili pepper oil does not attach at all -- **: which red chili pepper oil hardly attaches -- x: which remains slightly, in order to evaluate the antifouling property of the <antifouling evaluation 2 of textiles> textiles thing currently attached considerably, Lauryldimethyl betaine aminoacetate: After infiltrating into a towel the sample whose macromolecule concentration of 0.07 mass %, lauryl ethoxy sulfate:0.17 mass %, and ethanol:5 mass % is 5% and drying, 2 g of red chili pepper oil was infiltrated. Then, the washing machine washed and the visual judgment of the adhesion condition of red chili pepper oil was carried out on the following standards.
O : -- O: which red chili pepper oil does not attach at all -- **: which red chili pepper oil hardly attaches -- x: which remains slightly -- attach considerably [0058]It blended so that the macromolecule concentration obtained by the <fog resistance evaluation 1> example and the comparative example might become 5 mass %, and this constituent was neglected on 60 ** hot water after spreading and desiccation to 2.5x7.5-cm slide glass, and that fog resistance was judged visually. The standard is as follows.
O : -- it does not bloom cloudy at all -- O: -- it hardly blooms cloudy -- **: -- x: which blooms cloudy slightly -- using the polymers copolymer and active agent solution which were obtained by the <fog resistance evaluation 2> example and comparative example which bloom cloudy considerably, Lauryldimethyl betaine aminoacetate : 0.07 mass %, lauryl ethoxy sulfate:0.17 mass %, Ethanol: It blended so that macromolecule concentration might become 5 mass % at 5 mass %, and this constituent was neglected on 60 ** hot water after spreading and desiccation to 2.5x7.5-cm slide glass, and that fog resistance was judged visually. The standard is as follows.
O : -- it does not bloom cloudy at all -- O: -- it hardly blooms cloudy -- **: -- x: which blooms cloudy slightly -- bloom cloudy considerably [0059]
[Table 2]



[0060]

[Table 3]

サンプル	防汚性 2	ｶｰﾎﾞﾝｱﾌﾞﾗｯｸの付着残り 2	繊維の防汚性 2	防曇評価 2
実施例1	◎	◎	○	○
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎
実施例4	○	○	◎	○
実施例5	◎	◎	◎	◎
実施例6	◎	○	○	○
実施例7	◎	◎	◎	◎
実施例8	○	◎	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
比較例1	×	×	△	×
比較例2	×	×	×	×
比較例3	×	×	×	×

[0061]As mentioned above, it turns out that the finishing agent by Examples 1-10 is excellent in antifouling property and fog resistance from the result. On the other hand, if it is in a comparative example, antifouling property and fog resistance are hardly seen, and even if it uses a fluorine system monomer like the comparative

example 3, sufficient effect will not be acquired if there are few the additions. Since it turns out that especially the finishing agent by Examples 1-8 is excellent, a fluoride monomer amount is understood that 2.0 to 55% of within the limits is still more preferred. The molecular weight of a polymers copolymer is understood that the thing of hundreds of thousands orders is desirable.

[0062]Next, a fluorine system vinyl monomer (A) and a sulfone group content vinyl monomer (D) are used for Example 11 thru/or Example 20.

(Presentation of a fluoride content polymers copolymer) That mass % shows the composition ratio of a fluoride content polymers copolymer, an anionic monomer shows an acid type and a basic monomer indicates the Nonion type to be was calculated as an Nonion type, and the 4th class salt type monomer was calculated as composition ratio when a chloride is used for a counter ion.

[0063]The fluoride content polymers copolymer of the following (1) - (10) was used for Examples 11 thru/or 20. (11) and (12) were used for the comparative examples 4 and 5.

(1) Fluoride content polymers copolymer 1;. 2-methyl-2-acrylamide propanesulfonic acid. (AMPS) /1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluorodecylmethacrylic acid (17FMA) =90/10(2) fluoride content polymers copolymer 2;AMPS/17FMA=60/40(3) fluoride content polymers copolymer 3;AMPS/1H, 1H, 5H-octylfluoropentyl acrylate. (8FAA) = 70/30. Fluoride content polymers copolymer 4;AMPS/17FMA / methyl methacrylate (MMA) =35/40/25(5) fluoride content polymers copolymer 5;AMPS/17FMA / butyl methacrylate (BMA) = (4) 40/55/5. (6) Fluoride content polymers copolymer 6;AMPS/2,2,2-trifluoroethylmethacrylate (3FMA) / MMA=35/55/10(7) fluoride content polymers copolymer 7;AMPS/17FMA / methacrylic acid (MAA) = 40/40/20 [0064](8) fluoride content polymers copolymer 8;AMPS/8FMA / dimethylaminoethyl methacrylate (DM) =50 / 30 /20(9) fluoride content polymers copolymer 9;AMPS/8FAA / acrylic acid (AA) =35/45/20. (10) fluoride content polymers copolymer 10;AMPS/–KURIRITO=40/35/10/10//trimethyl aminoethyl methacrylate chloride / methoxy polyether (p= 23) meta-5 (11) polymers copolymer 11; polyacrylic acid 17 FMA/MMA. (12) Polymers copolymer 12; styrene/MMA/BMA/MAA=25/40/27/8 [0065]To separable FURAKO which attached a <example of the polymerization of fluoride content polymers copolymer 4> cooling refluxing pipe, a thermometer, a nitrogen introducing pipe, and agitating equipment. AMPS 17.5g, MMA12.5g, 17FMA20g, 5.1 g of monoethanolamine, It stirred at the room temperature for 30 minutes, having prepared the 2,2-azobis (2-amidinopropane) hydrochloride 0.69g, and 200 g of ethanol/ion exchange water (= 80/20wt%), and blowing nitrogen. Temperature up of the system of reaction was carried out to 85 **, and the reaction was performed for 6 hours. Output was picked out from the reactor and 45g of solids of polymers were obtained by making it reprecipitate by hexane. The average molecular weight of the obtained polymers was 40,000. They were 20 angles of contact of water, and 85 angles of contact of vegetable oil. Other polymers other than polymers 12 were manufactured by the same polymerizing method as the above.

[0066]It carried out like the time of the polymers 4 except having used acetone for the <example of the polymerization of polymers copolymer 12> solvent, and having used 2,2-azobis (2-methyl PUCHIRO nitril) for the polymerization initiator. The average molecular weight of the obtained polymers was 30,000. They were 74 angles of contact of water, and 28 angles of contact of vegetable oil.

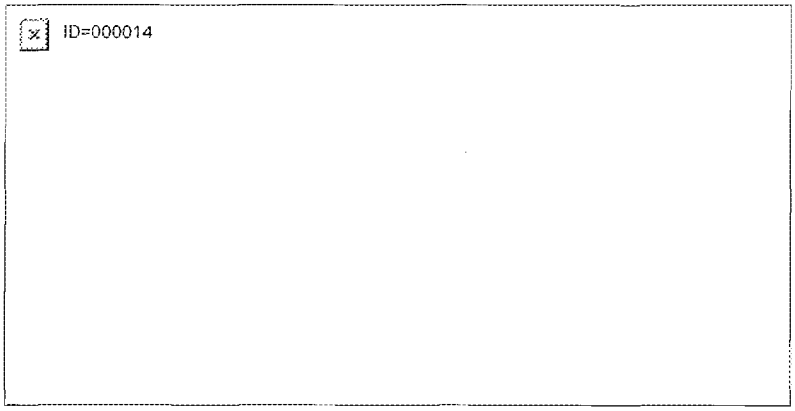
[0067]Hereafter, the solvent used for evaluation prepared the sample for evaluation using ethanol/ion-exchange-water =80 / 20 (wt%). Although the stainless plate was used for the example of the hard surface substrate, glass, earthenware, a plastic, a tile, a floor, etc. are the same, and it does not limit in particular. Although the cotton of clothing was used for the example of soft surface materials, polyester, acrylic products, vinyl products, the skin, hair, etc. are the same, and it does not limit in particular.

[0068]It prepares so that <dirt removal nature (antifouling property) evaluation of hard surface substrate (stainless steel)> copolymer concentration may be 5%, and 0.3mL spreading was carried out and the stainless plate (2 cm x 6 cm) was dried. Vegetable oil was hung down to this board at 4 or 5 places, the board was put, and water was

poured. The three-stage estimated omission ****** of the oil at that time by viewing.
3; it falls well. It falls by 2; half. 1; it does not fall.
[0069]It prepares so that <dirt removal nature (antifouling property) evaluation of soft surface (clothing)> macromolecule concentration may be 5%, and 0.5mL spreading was carried out and the cotton of 5 cm around was dried. Dirt was 0.1-mL-hung down to this cotton, and it was made to dry it. Water was prepared so that a bath ratio might be set to 50, using the commercial detergent (made by Lion company), it added so that detergent concentration might be set to 2000 ppm, it washed for 10 minutes, and it dried, after rinsing. The three-stage estimated omission ****** of the dirt at that time by viewing.
3; it falls well. It falls by 2; half. 1; it does not fall.
[0070]1mL spreading of the polymer solution of concentration 1 mass % or the dispersion liquid was carried out at the <fog resistance evaluation 3> sample preparation glass plates (10 cm x 10 cm), and it was made to wipe and dry using KIMUWAIPU. On the water which has boiled this glass plate, to the field of water, the processed field was turned to the water side and settled on the place 10 cm high, at the angle of 60 degrees. Viewing estimated surface appearance by the three-stage.
3: Don't bloom cloudy. 2: The area like the half of a glass surface blooms cloudy. 1: The evaluation result of the more than which blooms cloudy is shown in Table 4, 5, and 6.
[0071]
[Table 4]

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
フッ素含有高分子共重合体	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
水の接触角	20°	20°	16°	14°	19°
サラダ油の接触角	83°	85°	80°	85°	82°
硬表面の防汚性	3	3	3	3	3
軟表面の防汚性	3	3	3	3	3
防曇性	3	3	3	3	3

[0072]
[Table 5]



[0073]
[Table 6]

	比較例4	比較例5
フッ素含有高分子共重合体	(11)	(12)
水の接触角	25°	74°
サラダ油の接触角	25°	28°
硬表面の防汚性	1	1
軟表面の防汚性	1	1
防曇性	2	1

[0074]As mentioned above, it turns out that a result and Examples 11 thru/or 20 give antifouling property and fog resistance excellent in the substrate side. And it turns out that this substrate side fully holds hydrophilic oil repellency. Therefore, by making the object surface process the above-mentioned fluoride content polymers copolymer, the outstanding dirt removal nature (antifouling property) and fog resistance can be given, and grant of hydrophilic oil repellency can fully be performed.

[0075]

[Effect of the Invention]As explained above, since the fluorine system vinyl monomer (A) which has a fluoro alkyl group expressed with the above-mentioned formula (1) contains the copolymer contained in the range of 1 - 70 mass %, the fluoride content finishing agent concerning this invention can fully give antifouling property and fog resistance to a processed substrate.

[Translation done.]

FLUORINE-CONTAINING, SURFACE-TREATMENT AGENT

Publication number: JP2002105433
Publication date: 2002-04-10
Inventor: MARUYAMA TAKANOBU; AIKI YUJIRO; KOMATSU MASANORI
Applicant: LION CORP
Classification:
- international: *C09K3/00; C08F212/14; C08F220/02; C08F220/04; C08F220/24; C08F220/34; C08F220/38; C08F220/58; C08F222/02; C08F230/02; C09D133/14; C09D133/16; C09D157/12; C09K3/18; C23C26/00; C09K3/18;* **C09K3/00; C08F212/00; C08F220/00; C08F222/00; C08F230/00; C09D133/14; C09D157/00; C09K3/18; C23C26/00**; C09K3/18; (IPC1-7): C09K3/18; C09K3/00; C08F212/14; C08F220/02; C08F220/04; C08F220/24; C08F220/34; C08F220/38; C08F220/58; C08F222/02; C08F230/02; C09D133/14; C09D133/16; C09D157/12; C23C26/00
- european:
Application number: JP20000302225 20001002
Priority number(s): JP20000302225 20001002

View INPADOC patent family

Abstract of **JP2002105433**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorine-containing, surface-treatment agent capable of imparting sufficient stain resistance and anti-fogging properties to a substrate to be treated. SOLUTION: The fluorine-containing, surface-treatment agent comprises a copolymer containing, in an amount within 1-70 mass%, a fluorine-containing vinyl monomer (A) bearing a fluoroalkyl group represented by formula (1) (wherein R1 is hydrogen or a 1-3C alkyl group; and Rf is an alkyl group containing fluorine atoms in the range of 2 to 31).

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2002－105433
（P2002－105433A）
(43)公開日　平成14年４月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl.'	識別記号	Ｆ Ｉ	テーマコード'（参考）
Ｃ０９Ｋ　3/00		Ｃ０９Ｋ　3/00	Ｒ　４Ｈ０２０
	１１２		１１２Ｄ　４Ｊ０３８
Ｃ０８Ｆ 212/14		Ｃ０８Ｆ 212/14	４Ｊ１００
220/02		220/02	４Ｋ０４４
220/04		220/04	

審査請求　未請求　請求項の数５　ＯＬ　（全 14 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000－302225(P2000－302225)

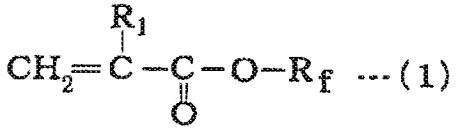
(22)出願日　平成12年10月２日(2000.10.2)

(71)出願人　000006769
ライオン株式会社
東京都墨田区本所１丁目３番７号
(72)発明者　丸山　貴信
東京都墨田区本所一丁目３番７号　ライオン株式会社内
(72)発明者　相木　雄二郎
東京都墨田区本所一丁目３番７号　ライオン株式会社内
(74)代理人　100112335
弁理士　藤本　英介　（外２名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　フッ素含有表面処理剤

(57)【要約】
【課題】　被処理基材に防汚性及び防蝕性を十分に付与することのできるフッ素含有表面処理剤及びその表面処理剤を提供すること。
【解決手段】　本発明のフッ素含有表面処理剤は、下記式（１）で表されるフルオロアルキル基を有するフッ素系ビニルモノマー（Ａ）が１～７０質量％の範囲で含まれる共重合体を含有する。
【化１】

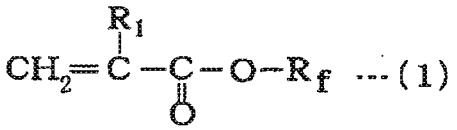


（式中のR1は、水素、或いは炭素数１～３のアルキル基であり、Rfは、フッ素原子を２～３１の範囲で含むアルキル基である。）

【特許請求の範囲】

【請求項１】　下記式（１）で表されるフルオロアルキル基を有するフッ素系ビニルモノマー（Ａ）が１～７０質量％の範囲で含まれる共重合体を含有することを特徴とするフッ素含有表面処理剤。

【化１】

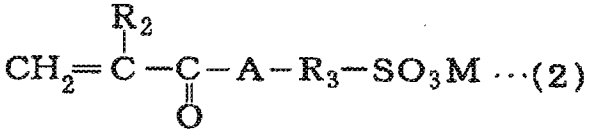


（式中のR1は、水素、或いは炭素数１～３のアルキル基であり、Rfは、フッ素原子を２～３１の範囲で含むアルキル基である。）

【請求項２】　請求項１に記載の表面処理剤において、上記共重合体は、上記フッ素系ビニルモノマー（Ａ）の他に、３級アミン、または４級アンモニウム基含有ビニルモノマー（Ｂ）、及びアニオン性ビニルモノマー（Ｃ）を必須成分として含む両性両親媒性の共重合体であり、該（Ｂ）及び（Ｃ）の比率はB/(B+C)で１０～９０mol％であることを特徴とする表面処理剤。

【請求項３】　請求項１に記載の表面処理剤において、上記共重合体は、上記フッ素系ビニルモノマー（Ａ）の他に、下記式（２）で表されるスルホン基含有親水性ビニルモノマー（Ｄ）を必須成分として含む親水撥油性の共重合体であり、該（Ｄ）は２０～９５質量％の範囲で該共重合体に含まれることを特徴とする表面処理剤。

【化２】



（式中のR2は、水素、或いは炭素数１～３のアルキル基であり、Aは、O又はNHであり、R3は、炭素数１～１５の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基またはアルケニレン基であり、Mは、水素、アルカリ金属塩又はアンモニウム誘導体である。）

【請求項４】　請求項１～３のいずれかに記載の表面処理剤において、硬表面を有する被処理基材に単独或いは洗浄剤と共に噴霧、或いは塗布し、又は該被処理基材を浸漬させ、該被処理基材に防曇性及び防汚性を付与することを特徴とする表面処理剤。

【請求項５】　請求項１～３のいずれかに記載の表面処理剤において、軟表面を有する被処理基材を単独、或いは洗浄剤と共に浸漬させ、該被処理基材に防汚性を付与することを特徴とする表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面の改質剤等に用いられるフッ素含有表面処理剤に関するものであり、特に、ステンレスやプラスチックなどの硬表面や毛髪、繊維などの軟表面の改質に用いることができると共に、それらの被処理表面に防汚および防曇機能を付与するフッ素含有表面処理剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】一般に、ステンレス、ガラスや各種プラスチックなどの硬表面及び、毛髪や繊維などの軟表面を処理する技術が開発され、かかる処理によって、被処理基材に防汚性及び防曇性が付与される。このような表面処理剤については従来から多種多様な提案がなされている。例えば、特開昭62-260895号公報には、カチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーとの共重合により得られた両性高分子化合物を含有するプラスチック用の表面処理剤が開示されている。かかる表面処理剤は、表面処理の対象面への吸着性等に改良すべき点がある。特開昭53-149292号公報には、４級アンモニウム基含有ビニルモノマーとカルボキシル基含有ビニルモノマーと（メタ）アクリルアミド系ビニルモノマーを必須成分とし、これにその他のビニルモノマーを共重合させた構造を持つ高分子共重合体が開示されている。かかる共重合体は紙力増強剤や高分子凝集剤に用いられ、紙力増強および凝集機能を付与することを目的とし、被処理基材の防曇性や防汚性を目的とした表面処理剤ではない。特開平2-191654号公報には、複数種のフッ素系ビニルモノマーを重合させてなるフッ素合成樹脂のエマルジョン組成物が開示されている。かかる組成物は安価な界面活性剤として提案されているが、その性能及び取り扱いなどに未だ改良が期待される。

【０００３】特公平1-55320号公報には、アニオン性ビニルモノマーとカチオン性ビニルモノマーの２元共重合体を含有する食器用洗浄剤組成物が開示されている。このような食器用洗浄剤組成物では表面の改質処理は期待されていない。特開平3-234870号公報は、主鎖の炭素原子に結合したフッ素原子を有する高分子化合物、例えば、テトラフルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体を用いたものが知られている。しかしながら、この場合、高フッ素撥水撥油剤で布綿を処理した後、さらに低フッ素含有撥水撥油剤を処理するという工程があり、低フッ素含有撥水撥油剤を用いる際に、トルエン、キシレン等の有機溶剤で希釈使用されるため、作業環境上問題が見られる。特開平9-59041号公報には、シリコン前駆体を分散媒中に分散させておき、光触媒を介して被処理基材面に防曇性を付与する表面処理剤が開示されている。これは反応を利用した半恒久的な表面処理方法であ

る。特開平7-34384号公報には、被処理基材である繊維に2価以上の金属塩を処理し、次に、かかる金属と配位可能な親水性官能基を含むフッ素重合体で処理する表面処理剤が開示されている。かかる表面処理剤は処理操作が一度で出来ないため作業が煩雑である。

【0004】従来、フッ素系共重合体を用いた表面処理剤も開発されている。例えば、上記特開平2-191654号公報、特開平7-34384号公報の他に、特開平2-132101号公報、及び特開平2-147601号公報等が挙げられるが、これらは水系溶媒には溶解しない。そのため、エマルジョンとしている。これは高分子以外にエマルジョンを形成するための成分が必要となり、製品安定性を確保する点から製品配合組成が制限されるという問題がある。更に、表面処理剤には、通常の使用によって接触する水分やすすぎ水などで簡単に処理剤がとれてしまうものが多く、耐久性のある防汚および防曇機能を有する改質剤が望まれている。

【0005】また近年、汚れが付着し難く、簡単に落とせる基材として親水撥油性を付与する表面処理剤も種々提案されている。通常、表面のぬれ性はYoung（ヤング）の式により、付着ぬれ性の仕事はDupre-Good（ドゥプリーグッド）の式より定義されている。これらの式より、表面の性質として、一般的に撥油性を示すものは撥水性を示し、また、親水性を示すものは親油性を示す。これに対して乾燥後は表面が撥水性を示し、水に浸漬した後は表面が親水性に変化する（flip-flop機構）高分子が記載されている（PolymerPreprint Japan 45 2922～2923（1996））。しかしながら、上記記載の高分子は構造にフッ素を持ち、通常（乾燥後）は撥水撥油性を示す。この為、これらの高分子をコート剤に用いた場合、いったん油汚れが付着した時にすぐに水に馴染まないことから、濡れ雑巾等によるふき取りでは汚れを容易に除去し難くい問題点がある。表面の性質を親水撥油性に改質する発明は特開平5-331455号公報、特開平10-245419号公報に開示されている。しかしながら、これらに記載の改質剤はいずれも構成する全モノマーがビニル基を有しておらず、フッ素をシラン化合物と反応させ（特開平5-331455号公報）、フッ素化合物を光重合性モノマーに溶解させる（特開平10-245419号公報）等、特殊な重合法を必要とする。特開平5-331455号公報には撥油基剤と親水基剤とを混合することで親水撥油性を発現させるものの記載があり、2種類の基剤を製造する手間が必要な上に溶媒に対する親和性の全く異なる2種類の基剤を均一に混合させる必要がある等、製剤化に関する困難を伴う。

【0006】特開平10-245419号公報も高分子を重合する時に、あらかじめ合成しておいたフッ素含有化合物を混合するなどの製造工程がある。また、両公報（特開平5-331455号公報、特開平10-245419号公報）を共に使用したい場所に予め処理を行っておく等の機能させる部所に制限がある。このため使用したい場所で、手軽に使用できず、全ての物品表面に対し充分な機能を発現できない。また従来からの易洗浄系の考え方として、撥水撥油性基剤を用いて防汚性を付与した特許が特開平8-41416号公報、特開平6-279687号公報に開示されている。しかしこれらの特許は撥水撥油性であるため、汚れが一旦付着してしまうと、水の浸透性が悪くなり、水拭き等により簡単に汚れを除去することが出来ない。また、防曇処理剤としての従来技術は、界面活性剤で表面を処理する等の方法がとられてきたが、いずれの方法も一時的なもので、継続的な防曇性は発現しない。このため持続性のある防曇性を訴求した発明が特開2000-192019号公報、特開平9-59041号公報に開示されている。しかし、これらの使用方法として、特開2000-192019号公報は塗工面を140℃で加熱処理し、また、特開平9-59041号公報は光触媒を用いていることから、手軽に使えない。また、スルホン基含有親水性ビニルモノマーとフルオロアルキル基含有ビニルモノマーを含有する高分子共重合体を用いた表面処理剤が開発されている。例えば、上記特開平2-147601号公報、特開平7-34384号公報の他に、特開昭63-10611号公報が挙げられる。しかしながら、特開昭63-10611号公報に記載の発明は高分子中にグラフト鎖（側鎖の分量が1000～100000）を必須成分として有する高分子であり、かつ用途も乳化重合用の分散剤である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、被処理基材に防汚性及び防曇性を十分に付与することのできるフッ素含有表面処理剤を提供することを目的とする。本発明はまた、被処理基材の種類の制限を受けずに処理可能であり、コーティング処理乾燥後の基材表面はより優れた防汚性および防曇性をもち、しかも水系溶媒で使用出来るにもかかわらず、その後、水に接触してもしっかりと表面に定着して、汚れやホコリ等の付着を防止し、また、付着したものを簡単に除去することが出来るフッ素含有表面処理剤を提供することを目的とする。本発明は更に、種々の被処理基材面に簡単に塗布などを行なうだけで、その基材面に優れた防汚性と防曇性を提供することを目的とする。

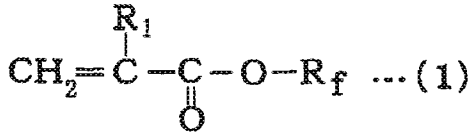
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のビニルモノマーからなる高分子共重合体を表面処理剤として使用することにより上記課題を解決するに至った。即ち、本発明は、下記（1）～（5）の構成を採用することにより、上記目的を達成したものである。

（1）　下記式（1）で表されるフルオロアルキル基を有するフッ素系ビニルモノマー（A）が1～70質量%の範囲で含まれる共重合体を含有することを特徴とするフッ素含有表面処理剤（第一の本発明の表面処理剤）。

【0009】

【化3】



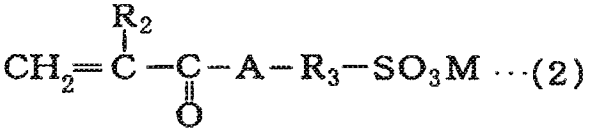
【0010】（式中のR1は、水素、或いは炭素数1～3のアルキル基であり、Rfは、フッ素原子を2～31の範囲で含むアルキル基である。）

【0011】（2）　上記（1）に記載の表面処理剤において、上記共重合体は、上記フッ素系ビニルモノマー（A）の他に、3級アミン、または4級アンモニウム基含有ビニルモノマー（B）、及びアニオン性ビニルモノマー（C）を必須成分として含む両性両親媒性の共重合体であり、該（B）及び（C）の比率はB/(B+C)で10～90mol%であることを特徴とする表面処理剤（第二の本発明の表面処理剤）。

【0012】（3）　上記（1）に記載の表面処理剤において、上記共重合体は、上記フッ素系ビニルモノマー（A）の他に、下記式（2）で表されるスルホン基含有親水性ビニルモノマー（D）を必須成分として含む親水撥油性の共重合体であり、該（D）は20～95質量%の範囲で該共重合体に含有されることを特徴とする表面処理剤（第三の本発明の表面処理剤）。

【0013】

【化4】



【0014】（式中のR2は、水素、或いは炭素数1～3のアルキル基であり、Aは、O又はNHであり、R3は、炭素数1～15の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基またはアルケニレン基であり、Mは、水素、アルカリ金属塩又はアンモニウム誘導体である。）

（4）　上記（1）～（3）のいずれかに記載の表面処理剤において、硬表面を有する被処理基材に単独或いは洗浄剤と共に噴霧、或いは塗布し、又は該被処理基材を浸漬させ、該被処理基材に防曇性及び防汚性を付与することを特徴とする表面処理剤。

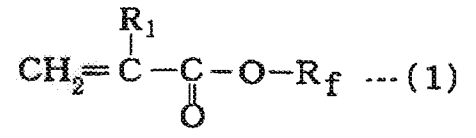
（5）　上記（1）～（3）のいずれかに記載の表面処理剤において、軟表面を有する被処理基材を単独、或いは洗浄剤と共に浸漬させ、該被処理基材に防汚性を付与することを特徴とする表面処理剤。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳しく説明する。第一の本発明に係るフッ素含有表面処理剤は、フルオロアルキル基を有するフッ素系ビニルモノマー（A）が1～70質量%の範囲で含まれる共重合体を含有するものである。上記フッ素系ビニルモノマー（A）は、下記式（1）で表される構造を有する。

【0016】

【化5】



【0017】上記式中のR1は、水素、或いは炭素数1～3のアルキル基であり、Rfは、フッ素原子を2～31の範囲、特に好ましくは2～25の範囲で含むアルキル基である。Rfにおけるフッ素原子の数が2未満であると、そのフッ素含有高分子共重合体に十分な防汚性及び防曇性を発揮させることができず、また、フッ素原子の数が31を超えると、製造上沈殿を生じ、反応系が不利となる虞がある。

【0018】上記フッ素系ビニルモノマー（A）は、具体的に、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレートが挙げられ、より好ましいものは、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルアクリレート等が挙げられる。更に好ましくは、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート等を挙げることができる。

【0019】上記フッ素系ビニルモノマー（A）は、他のモノマーと共重合され、他のモノマーとしてはカチオン性、アニオン性、及びノニオン性ビニルモノマー等を挙げることができる。上記共重合体に含有される上記フッ素系ビニルモノマー（A）は、他のモノマーの性質にもよるが1～70質量%の範囲で含有されることが必要である。フッ素系ビニルモノマー（A）が1～70質量%の範囲であれば、それによって得られる上記共重合体は十分な防汚性及び防曇性を被処理基材面に付与する。尚、上記フッ素含有高分子共重合体に2種以上のフッ素系ビニルモノマー（A）を用いても良く、その合計量が1～70質量%の範囲内である限り使用することができ

る。

【００２０】上記フッ素含有高分子共重合体は従来のラジカル重合法により製造される。この場合、重合開始剤としては従来公知の各種のものを使用することができ、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限はなく、例えば、過酸化ベンゾイル、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2-アゾビス(2,4-ジバレロニトリル)、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩、2,2-アゾビス(N,N-ジメチレンイソブチルアミジン)、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が挙げられ、アゾ化合物が好ましい。重合方法としては、溶液重合、バルク重合、沈殿重合等の公知の重合法が用いられる。重合温度は用いる溶媒により異なるが、一般には３０℃から１００℃であり、重合時間は１時間から２４時間である。

【００２１】このようにして得られる上記高分子共重合体の平均分子量は、１０００乃至１００万の範囲が好ましく、フッ素系ビニルモノマー（Ａ）以外の他のモノマーの配合や目的等によって、かかる分子量は更に限定される。

【００２２】第一の本発明においては、上記フッ素含有高分子共重合体を分散媒に分散させて表面処理剤を提供するが、その表面処理剤中のフッ素含有高分子共重合体の濃度は、０．０１～３０質量%であることが好ましく、より好ましくは０．０１～２０質量%である。上記表面処理剤は流体であることが好ましく、上記フッ素含有高分子共重合体は流体中にエマルジョン（粒状）、ゲル状、液として分散させることができ、特に、液状で安定に分散させることが望ましい。分散媒としては、水、有機溶媒などを挙げることができるが、好ましくは水、水相溶性有機溶媒、或いはこれらの混合溶媒であることが望ましい。このように構成される第一の本発明の表面処理剤にあっては、被処理基材面に防汚性及び防曇性を十分に付与することができる。

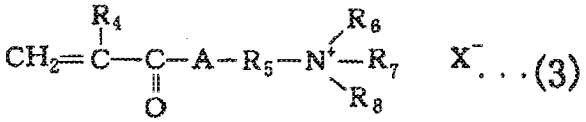
【００２３】また、第一の本発明の表面処理剤においては、洗浄剤等のアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性界面活性剤等の１種又は２種以上を併用しても良い。上記表面処理剤は単独又は洗浄剤と共に用いられ、塗布、浸漬、或いは噴霧などによって基材面の処理をすることができる。即ち、上記フッ素含有高分子共重合体を含有する表面処理用洗浄剤を調製することにより、防汚性や防曇性に加え、洗浄性を付与することができる。このような表面処理用洗浄剤には、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤のほか、可塑剤（エチルカルビトール等）、キレート剤（ＥＤＴＡ等）、溶剤（エタノール等）、ｐＨ調整剤（クエン酸等）及び香料などを併用することができる。この際、アニオン界面活性剤及び／又はノニオン界面活性剤を硬表面用洗浄剤中に０．０１～１０%含有させるのがよい。

【００２４】次に、第二の本発明に係る表面処理剤において、上記共重合体は、フッ素系ビニルモノマー（Ａ）の他に、３級アミン、または４級アンモニウム基含有ビニルモノマー（Ｂ）、及びアニオン性ビニルモノマー（Ｃ）を必須成分として含む両性両親媒性の共重合体であり、（Ｂ）及び（Ｃ）の比率はB/(B+C)で１０～９０mol%であることが必要であり、これにより更に優れた両性両親媒性のフッ素含有高分子共重合体を得ることができる。

【００２５】上記３級アミン、または４級アンモニウム基含有ビニルモノマー（Ｂ）としては、下記式（３）で表わされる少なくとも１つの第４級アンモニウム基あるいは３級アミノ基を有するビニルモノマーが好ましい。

【００２６】

【化６】



$$CH_2=C(R_4)-C(=O)-A-R_5-N^+(R_6)(R_7)(R_8)\ X^-\quad\cdots(3)$$

但し、上記式中R4はH又は炭素数１～３のアルキル基を示し、Aは、O又はNHを示し、R5は炭素数１～８の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基を示し、水酸基を1つ以上含んでも良く、R6はHまたは炭素数１～１２のアルキル基を示し、R7、R8は炭素数１～１２のアルキル基を示す。X⁻はカウンターアニオンを示す。

【００２７】上記３級アミン、または４級アンモニウム基含有ビニルモノマー（Ｂ）は、これらのモノマーがカチオン性を示す時はカウンターアニオンとしてハロゲン、硫酸化物、蓚酸、クエン酸等を適用し、特に、塩化物、臭化物の適用が好ましいが、場合によってはカウンターアニオンを必要としなくても良い。この具体例として、塩化ジメチルアミノエチルアクリレート、塩化ジメチルアミノエチルメタアクリレート、塩化ジメチルアミノエチルアクリルアミド、塩化ジエチルアミノエチルアクリレート、塩化ジエチルアミノエチルメタアクリレート、塩化ジエチルアミノエチルアクリルアミド、塩化ジメチルアミノプロピルアクリレート、塩化ジメチルアミノプロピルメタアクリレート、塩化ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、塩化トリメチルアミノエチルアクリレート、塩化トリメチルアミノエチルメタアクリレート、塩化トリメチルアミノプロピルアクリレート、塩化トリメチルアミノプロピルメタアクリレート、塩化トリエチルアミノエチルアクリレート、塩化1-トリメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、〔3-（メタアクリルアミノ）プロピル〕トリメチルアンモニ

ウムクロライド等が挙げられ、１種用いても良いし、２種以上を組み合わせて用いても良い。

【００２８】第二の本発明に用いられる共重合体におけるアニオン性ビニルモノマー（Ｃ）としては、例えば、後述するビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸類の他、アクリル酸、メタクリル酸（以下、アクリル、メタクリルを（メタ）アクリルと標記する）、クロトン酸、マレイン酸、等のビニル基を有するカルボン酸類、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、アシッドホスホキシエチル（メタ）アクリレート等のリン酸類などが挙げられ、これらの中でも、ビニル基を有するカルボン酸類又はスルホン酸その塩が好ましく、更に好ましくは（メタ）アクリル酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸である。アニオン性ビニルモノマー、は、単独で用いても良いし、２種以上を組み合わせて用いても良い。また、本発明で用いられているアニオン性ビニルモノマーは、その塩または酸との混合物の形で用いることもできる。これらの塩には、アルカリ金属塩の他、アンモニアやトリエチルアミン、トリエタノールアミン等の塩基性化合物との塩を挙げることができる。また、本発明で得られる共重合体のアニオン性ビニルモノマーをアルカリ剤で中和して本発明のフッ素含有高分子共重合体としてもよい。なお、これらよりなる高分子共重合体は、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）とラジカル重合可能な不飽和結合を有する他の単量体を含んでも良い。上記フッ素含有高分子共重合体の平均分子量は、１０００～１５０万が好ましく、より好ましくは１０００～１００万が好ましく、更には５０００～８０万とするのがよい。分子量が１５０万を超えるものでは粘度が高くなってしまうことから配合が難しくなり、分子量が１０００未満のものでは目的とする性能を発現することができない。

【００２９】第二の本発明においては、第一の本発明と同様に、上記共重合体中のフルオロアルキル基を有する上記フッ素系ビニルモノマー（Ａ）はモノマー１００質量％当たり、１～７０質量％、特に１～６０質量％、好ましくは２～５５質量％、より好ましくは３～５０質量％であり、７０質量％を超える場合は水系溶媒に対する溶解性が低下し、また１質量％未満では防汚性、防曇性といった目的とする性能を発現することができなくなる。上記３級アミン、または４級アンモニウム塩含有ビニルモノマー（Ｂ）、アニオン性ビニルモノマー（Ｃ）の比率はB/(B+C)で１０～９０mol％、好ましくは、２０～８５mol％、より好ましくは３０～７５mol％であり、上記設定比率の１０～９０mol％の範囲外では、防汚性、防曇性といった目的とする性能を発現することが十分に出来ない。

【００３０】第二の本発明において、上記ビニルモノマー（Ａ）～（Ｃ）の共重合体は両性両親媒性高分子であるため、上記表面処理剤は水系溶媒で提供することができる。上記表面処理剤中の上記共重合体の濃度は、０．０１～２０質量％であるのが好ましく、より好ましくは０．１～１５質量％である。０．０１～２０質量％の範囲内で上記共重合体が表面処理剤に含有されていれば、十分な防汚効果及び防曇効果を発揮することができる。また、上記表面処理剤は水系溶媒形態であることが好ましいが、水系溶媒は水そのものに限らず、低級アルコール類、オキサイド類、ケトン類（水相溶性有機溶媒）等の水系溶媒及びその混合溶媒などであっても良く、上記共重合体の溶解性、安定性に悪影響を与えない範囲で各溶媒を加え、或いは使用することができる。第二の本発明の表面処理剤は、第一の本発明と同様に、洗浄剤等のアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性界面活性剤等の１種又は２種以上を併用することができる。上記表面処理剤は単独又は洗浄剤と共に用いられ、塗布、浸漬、或いは噴霧などによって基材面の処理をすることができる。

【００３１】以上のような第二の本発明に係るフッ素含有表面処理剤を、多種、多様な被処理基材の表面処理用に用いたとき、更に優れた処理効果を発揮する。特に、上記共重合体は水系溶媒の組成物として含有され、基材の表面に簡単にコーティングすることができる。これは被処理基材の種類の制限を受けず、優れた防汚性を持ち、しかも水系溶媒の使用にもかかわらず、その後、水に接触してもしっかりと表面に定着して汚れやホコリの付着を防止する。また付着したとしても、それを簡単に除去することが出来る。

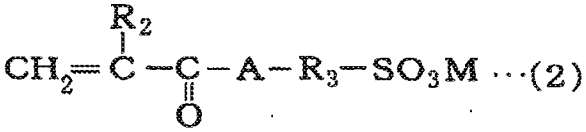
【００３２】即ち、第二の本発明に用いる上記フッ素含有高分子共重合体は分散媒として水系溶媒の使用が可能であり、水系溶媒はフッ素含有高分子共重合体の安定な分散媒として機能する。従って、第二の本発明に係る表面処理剤は水系溶液状態で使用することができ、その処理対象表面としては、ステンレス、ガラスや各種プラスチックなどの硬表面、及び毛髪や繊維などの軟表面が挙げられる。上記表面処理剤は、これら表面の汚れやホコリの付着を防止したり、付着したものを簡単に除去する。このことから上記フッ素含有高分子共重合体は、シャンプー、リンス、石鹸などの毛髪・身体用洗浄剤及び化粧品、衣料、カーテン、布製家具などの繊維用洗浄剤、台所、レンジ、タイル、バス、ガラス、鏡、木製家具、床、家電等住居用液体洗浄剤、及び家庭用洗浄剤における表面処理成分としても機能を有する。

【００３３】更に第三の本発明に係る表面処理剤において、上記共重合体は、上記フッ素系ビニルモノマー（Ａ）の他に、スルホン基含有親水性ビニルモノマー（Ｄ）を必須成分として含む親水親油性高分子共重合体であって、該共重合体のフィルム特性が、水との接触角４５°以下、サラダ油（表面張力約３０mN／m）との

接触角65°以上である共重合体であり、上記（D）が20～95質量%の範囲で該共重合体に含有される親水撥油性の共重合体である。上記共重合体において、水との接触角が45°を超えると、濡れた雑巾等で容易に洗浄できない。サラダ油との接触角が65°未満であると、油汚れが強力に着き容易に洗浄できない。上記スルホン基含有親水性ビニルモノマー（D）としては、下記式（2）で表される少なくても1種以上のビニルモノマーが挙げられる。

【0034】

【化7】



【0035】ここで、上記式中のR2は、水素、或いは炭素数1～3のアルキル基であり、Aは、O又はNHであり、R3は、炭素数1～15、特に1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基またはアルケニレン基であり、Mは、水素、アルカリ金属塩又はアンモニウム誘導体である。

【0036】上記スルホン基含有親水性ビニルモノマー（D）としては、例えば、アクリルアミドメタンスルホン酸、アクリルアミドエタンスルホン酸、メタンスルホン酸アクリレート、エタンスルホン酸アクリレート、アクリルアミドプロパンスルホン酸、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、2－メタクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、2－アクリルアミド－n－ブタンスルホン酸等が挙げられる。かかるスルホン基含有親水性ビニルモノマー（D）のうち、特に、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸などが好ましい。

【0037】また、これらのスルホン基としては、酸型のみでなく、その塩が含まれる。また、その塩を単独あるいは、酸型と併用して共重合してもよい。スルホン基含有モノマーの塩としては、それぞれのアルカリ金属塩、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。また、得られる共重合体のスルホン基含有モノマー単位をアルカリ剤で中和して上記フッ素含有高分子共重合体としてもよい。

【0038】第三の本発明における上記フッ素含有高分子共重合体は、フッ素系ビニルモノマー（A）及びスルホン基含有ビニルモノマー（D）の他に、他のモノマーを共重合させてもよい。モノマーの種類としては上記2種のモノマーと共重合が可能で親水撥油性に影響を与えないモノマーであれば特に限定されない。このようなモノマーの種類としては疎水性ビニルモノマー（E）、非イオン性の親水性モノマー（F）及びイオン性ビニルモノマー（G）が挙げられる。イオン性モノマー（G）には、上述した3級アミン、または4級アンモニウム塩含有ビニルモノマー（B）、及びアニオン性ビニルモノマー（C）を挙げることができ、その詳しい説明は省略する。

【0039】上記疎水性ビニルモノマー（E）としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0040】非イオン性の親水性モノマー（F）としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ポリエチレングリコールアクリレート（エチレンオキシドの重合度1～30）、ポリエチレングリコールメタクリレート（エチレンオキシドの重合度1～30）、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（エチレンオキシドの重合度2～30）、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレンオキシドの重合度2～30）等が挙げられる。

【0041】第三の本発明における上記フッ素含有高分子共重合体においても、上記フルオロアルキル基含有ビニルモノマー単位（A）が、1～70質量%含まれている必要があり、好ましくは2～60質量%である。上記フッ素含有高分子共重合体において、スルホン基含有親水性ビニルモノマー単位（D）は、25～95質量%含まれている必要があり、好ましくは30～95質量%である。上記フッ素含有高分子共重合体において、上記疎水性モノマー（E）、非イオン性の親水性モノマー（F）、及びイオン性モノマー（G）の量は全量として、0～30質量%含まれていることが好ましく、より好ましくは0～25質量%である。上記フッ素含有高分子共重合体は、上記（A）～（G）成分のランダムコポリマー又はブロックコポリマーであってもよい。

【0042】上記フッ素含有高分子共重合体としては、フィルム性の点から少なくとも1000以上の質量平均

分子量を示すものが好ましく、また溶媒に対する溶解性から１００万以下の分子量のものが好ましい。より好ましくは２０００～８０万である。

【００４３】第三の本発明は第一の本発明と同様に、上記フッ素含有高分子共重合体を分散媒に分散させて表面処理剤を提供する。その表面処理剤中のフッ素含有高分子共重合体の濃度は、０．０１～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．０１～２０質量％である。上記表面処理剤は流体であることが好ましく、上記フッ素含有高分子共重合体は流体中にエマルジョン（粒状）、ゲル状、液として分散させることができ、特に、液状で安定に分散させることが望ましい。分散媒としては、水、及び上述の有機溶媒などを挙げることができるが、好ましくは水、水相溶性有機溶媒、或いはこれらの混合溶媒である。このように構成される表面処理剤にあっては、被処理基材面に防汚性及び防曇性を十分に付与することができる。第三の本発明の親水撥油性の表面処理剤は、第一の本発明と同様に、洗浄剤等のアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性界面活性剤等の１種又は２種以上を併用することができる。上記表面処理剤は単独又は上述の洗浄剤と共に用いられ、塗布、浸漬、或いは噴霧などによって基材面の処理をすることができる。

【００４４】上記親水撥油性表面処理剤を、対象表面に処理させることにより、優れた汚れ除去性（防汚性）と防曇性を付与することができる。この際、対象表面としては、ガラス、陶器、プラスチック、タイル、床、繊維製品、ポリエステル、アクリル製品、皮膚、髪、紙、ＡＢＳ樹脂等が挙げられる。従って、上記フッ素含有高分子共重合体がその被処理基材面を親水撥油性に改質することによって、更に優れた汚れ除去性（防汚性）と防曇性を発現させることが可能である。

【００４５】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により更に詳述する。本発明はこれらの実施例に何ら限られるものではない。先ず、実施例１乃至実施例１０は、フッ素系ビニルモノマー（Ａ）、３級アミン、又は４級アンモニウム基含有ビニルモノマー（Ｂ）、及びアニオン性ビニルモノマーを用いたものである。

【００４６】＜実施例１＞　冷却還流管、温度計、窒素導入管及び撹拌装置を取り付けたセパラブルフラコに、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）：36g、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（ＤＭＣ）：9g、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート（１７Ｆ）：5g、モノエタノールアミン10.8g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライド0.69g、エタノール／イオン交換水(=70/30wt%)200gを仕込んで、窒素を吹き込みながら室温で30分間撹拌した。反応系を85℃に昇温して、6時間反応を行った。生成物を反応器から取り出し、ヘキサンで再沈澱させることにより高分子の固体を45g得た。得られた高分子の質量平均分子量は15万であった。実施例９、１０、比較例３以外の他の高分子も上記と同様の重合法により製造した。

【００４７】＜実施例２＞　モノマーを２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）：20g、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（ＤＭＣ）：10g、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート（８ＦＭ）：20gとし、モノエタノールアミン：6gを入れた以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

＜実施例３＞　モノマーを２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）：30.5g、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（ＤＭＣ）：14.5g、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルアクリレート（８Ｆ）：5gとし、モノエタノールアミン：9.2gを入れた以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

【００４８】＜実施例４＞　モノマーをメタクリル酸（ＭＡＡ）：3g、メタクリル酸ジメチルアミノエチル（ＤＭ）：22g、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（１７ＦＭ）：25gとした以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

＜実施例５＞　モノマーをメタクリル酸（ＭＡＡ）：5.5g、メタクリル酸ジメチルアミノエチル（ＤＭ）：29.5g、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート（６ＭＦ）：15gとした以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

＜実施例６＞　モノマーを２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）：6.75g、メタクリルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド（ＭＡＰＴＡ）：16.75g、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート（６Ｆ）：26.5gとし、モノエタノールアミン：2.2gを入れた以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

【００４９】＜実施例７＞　モノマーをメタクリル酸（ＭＡＡ）：13g、メタクリル酸ジメチルアミノエチル（ＤＭ）：35g、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（１７ＦＭ）：2gとした以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

＜実施例８＞　モノマーを２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）：36g、メタクリルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド（ＭＡＰＴＡ）：12.75g、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート（６ＦＭ）：1.25gとし、モノエタノールアミン：10.85gを入れた以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

【００５０】＜実施例９＞　冷却還流管、温度計、窒素導入管及び撹拌装置を取り付けたセパラブルフラコに、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）：41.5g、メタクリルアミノプロピルトリ

メチルアンモニウムクロライド（MAPTA）：7.75g、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート（8FM）：0.75g、モノエタノールアミン12.5g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライド0.45g、エタノール／イオン交換水(=70/30wt%)90gを仕込んで窒素を吹き込みながら室温で30分間撹拌した。反応系を55℃に昇温して14時間反応を行った。生成物を反応器から取り出し、ヘキサンで再沈澱させることにより高分子の固体を47g得た。得られた高分子の質量平均分子量は140万であった。

【００５１】<実施例１０> 冷却還流管、温度計、窒素導入管及び撹拌装置を取り付けたセパラブルフラコに、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（AMPS）：3g、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（DMC）：18g、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート（17FM）：29g、モノエタノールアミン0.9g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライド2.12g、エタノール／イオン交換水(=70/30wt%)450gを仕込んで窒素を吹き込みながら室温で30分間撹拌した。反応系を85℃に昇温して4時間反応を行った。生成物を反応器から取り出し、ヘキサンで再沈澱させることにより高分子の固体を41g得た。得られた高分子の質量平均分子量は8000であった。

【００５２】<比較例１> モノマーをメタクリル酸（MAA）：0.5g、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（DMC）：49.5gとした以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

<比較例２> モノマーを２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（AMPS）：0.5g、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（DMC）：49.5gとした以外は実施例１と同じ条件で重合を行った。

<比較例３> モノマーを２－アクリルアミド２－メチルプロパンスルホン（AMPS）酸：48g、メタクリル酸ジメチルアミノエチル（DM）：1.75g、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート（3FM）：0.25gとした以外は実施例１０と同じ条件で重合を行った。以上の実施例及び比較例における組成物の組成及び物性を以下の表１に示す。

【００５３】

【表１】

サンプル	分子量	モノマーの種類	ﾌｯ素ﾓﾉﾏｰ量（%対ﾎﾟﾘﾏｰ）	モル比（アニオン/カチオン）
実施例１	15万	AMPS/DMC/17F	10	80/20
実施例２	15万	AMPS/DMC/8FM	40	67/33
実施例３	15万	AMPS/DMC/8F	10	68/32
実施例４	15万	MAA/DM/17FM	50	20/80
実施例５	15万	MAA/DM/6FM	30	26/74
実施例６	15万	AMPS/MAPTAC/6F	53	30/70
実施例７	15万	MAA/DM/17FM	4	40/60
実施例８	15万	AMPS/MAPTAC/6FM	2.5	75/25
実施例９	140万	AMPS/MAPTAC/8FM	1.5	85/15
実施例１０	8千	AMPS/DMC/17FM	58	14/86
比較例１	15万	MAA/DMC		2/98
比較例２	15万	AMPS/DMC		1/99
比較例３	140万	AMPS/DM/3FM	0.5	97/3

【００５４】次に、上記実施例及び比較例で得られた組成物を以下の評価方法に従って評価試験を行なった。尚、評価方法は以下の通りであり、その結果を表２及び表３に示す。

【００５５】<防汚性評価１>実施例及び比較例で得られた高分子共重合体を用い、高分子濃度が5質量%となるよう配合し、この組成物を2.5×7.5cmのスライドガラスに塗布、乾燥後、サラダ油を用いてその防汚性を目視で判定した。その基準は、以下のようである。
◎：全く油汚れなし
○：ほとんど油汚れなし
△：少し油汚れあり
×：油汚れあり
<防汚性評価２>実施例及び比較例で得られた高分子共重合体と活性剤溶液を用い、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン：0.07質量%、ラウリルエトキシサルフェート：0.17質量%、エタノール：5質量%に高分子濃度が5質量%となるよう配合し、この組成物を2.5×7.5cmのスライドガラスに塗布、乾燥後、サラダ油を用いてその防汚性を目視で判定した。その基準は、以下のようである。
◎：全く油汚れなし
○：ほとんど油汚れなし
△：少し油汚れあり
×：油汚れあり
【００５６】<カーボンブラックの付着残り評価１>固体汚染物の防汚性を評価するため、高分子濃度が5%の各サンプルを塗布して、水ですすいで、カーボンブラックをいったん振りかけてから払い落とす行程を行った後に、再度水洗いした後のカーボンブラックの付着状態を以下の基準で目視判定した。
◎：全くカーボンブラックがついていない
○：ほとんどカーボンブラックがついていない
△：わずかに残っている
×：かなりついている
<カーボンブラックの付着残り評価２>固体汚染物の防汚性を評価するため、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン：0.07質量%、ラウリルエトキシサルフェート：0.17質量%、エタノール：5質量%に高分子濃度が5%のサンプルを塗布して水ですすいでカーボンブラックをいったん振りかけてから払い落とす行程を行った後に、再度水洗いした後のカーボンブラックの付着状態を以下の基準で目視判定した。
◎：全くカーボンブラックがついていない
○：ほとんどカーボンブラックがついていない
△：わずかに残っている
×：かなりついている
【００５７】<繊維の防汚評価１>繊維物の防汚性を評価するため、高分子濃度が5%の各サンプルをタオルに染み込ませ、乾燥した後、2gのラー油を染み込ませた。その後、洗濯機で洗浄を行い、ラー油の付着状態を以下の基準で目視判定した。
◎：全くラー油がついていない
○：ほとんどラー油がついていない
△：わずかに残っている
×：かなりついている
<繊維の防汚評価２>繊維物の防汚性を評価するため、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン：0.07質量%、ラウリルエトキシサルフェート：0.17質量%、エタノール：5質量%の高分子濃度が5%のサンプルをタオルに染み込ませ、乾燥した後、2gのラー油を染み込ませた。その後、洗濯機で洗浄を行い、ラー油の付着状態を以下の基準で目視判定した。
◎：全くラー油がついていない
○：ほとんどラー油がついていない
△：わずかに残っている
×：かなりついている
【００５８】<防曇性評価１>実施例及び比較例で得られた高分子濃度が5質量%となるよう配合し、この組成物を2.5×7.5cmのスライドガラスに塗布、乾燥後、６０℃のお湯の上に放置し、その防曇性を目視で判定した。その基準は、以下のようである。
◎：全く曇らない
○：ほとんど曇らない
△：わずかに曇る
×：かなり曇る
<防曇性評価２>実施例及び比較例で得られた高分子共重合体と活性剤溶液を用い、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン：0.07質量%、ラウリルエトキシサルフェート：0.17質量%、エタノール：5質量%に高分子濃度が5質量%となるよう配合し、この組成物を2.5×7.5cmのスライドガラスに塗布、乾燥後、６０℃のお湯の上に放置し、その防曇性を目視で判定した。その基準は、以下のようである。
◎：全く曇らない
○：ほとんど曇らない
△：わずかに曇る
×：かなり曇る
【００５９】
【表２】

サンプル	防汚性1	カーボンブラックの付着残り1	繊維の防汚性 1	防曇評価1
実施例1	◎	○	◎	○
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎
実施例4	○	◎	○	◎
実施例5	◎	◎	◎	◎
実施例6	○	○	◎	◎
実施例7	◎	◎	◎	◎
実施例8	◎	○	○	◎
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
比較例1	×	△	×	×
比較例2	×	×	×	×
比較例3	×	×	×	×

【0060】

【表3】

サンプル	防汚性2	カーボンブラックの付着残り2	繊維の防汚性 2	防曇評価2
実施例1	◎	◎	○	○
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎
実施例4	○	○	◎	○
実施例5	◎	◎	◎	◎
実施例6	◎	○	○	○
実施例7	◎	◎	◎	◎
実施例8	○	◎	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
比較例1	×	×	△	×
比較例2	×	×	×	×
比較例3	×	×	×	×

【0061】以上、結果から実施例1～10による表面処理剤は、防汚性及び防曇性に優れていることが判る。一方、比較例にあっては防汚性及び防曇性が殆ど見られず、たとえ比較例3のようにフッ素系モノマーを使用したとしても、その添加量が少なければ十分な効果が得られない。また、実施例1～8による表面処理剤は、特に優れていることが判ることから、フッ素モノマー量は2.0～55%の範囲内が更に好ましいことが判る。また、高分子共重合体の分子量は数十万オーダーのものが望ましいことが判る。

【0062】次に、実施例11乃至実施例20は、フッ素系ビニルモノマー（A）、及びスルホン基含有ビニルモノマー（D）を用いたものである。

（フッ素含有高分子共重合体の組成）フッ素含有高分子共重合体の組成比は質量%で示し、アニオン性モノマーは酸型、塩基性モノマーはノニオン型を示すものはノニオン型として計算し、4級塩型モノマーは対イオンに塩化物を用いた時の組成比として計算した。

【００６３】実施例１１乃至２０には、以下の（１）～（１０）のフッ素含有高分子共重合体を使用した。比較例４及び５には、（１１）及び（１２）を使用した。
（１）フッ素含有高分子共重合体1；2-メチル-2-アクリルアミドプロパンスルホン酸（AMPS）／1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリル酸（17FMA）＝90/10
（２）フッ素含有高分子共重合体2；AMPS／17FMA＝60/40
（３）フッ素含有高分子共重合体3；AMPS／1H,1H,5H-オクチルフルオロペンチルアクリレート（8FAA）＝70/30
（４）フッ素含有高分子共重合体4；AMPS／17FMA／メチルメタクリレート（MMA）＝35/40/25
（５）フッ素含有高分子共重合体5；AMPS／17FMA／ブチルメタクリレート(BMA)＝40/55/5
（６）フッ素含有高分子共重合体6；AMPS／2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート（3FMA）／MMA＝35/55/10
（７）フッ素含有高分子共重合体7；AMPS／17FMA／メタクリル酸（MAA）＝40/40/20
【００６４】（８）フッ素含有高分子共重合体8；AMPS／8FMA／ジメチルアミノエチルメタクリレート（DM）＝50/30/20
（９）フッ素含有高分子共重合体9；AMPS／8FAA／アクリル酸（AA）＝35/45/20
（１０）フッ素含有高分子共重合体10；AMPS／17FMA／MMA／トリメチルアミノエチルメタクリレートクロライド／メトキシポリエーテル（p=23）メタクリリート＝40/35/10/10/5
（１１）高分子共重合体11；ポリアクリル酸
（１２）高分子共重合体12；スチレン／MMA／BMA／MAA＝25／40／27／8
【００６５】＜フッ素含有高分子共重合体４の重合例＞冷却還流管、温度計、窒素導入管及び撹拌装置を取り付けたセパラブルフラコに、AMPS 17.5g、MMA12.5g、17FMA20g、モノエタノールアミン5.1g、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライド0.69g、エタノール／イオン交換水(=80/20wt%)200gを仕込み、窒素を吹き込みながら、室温で30分撹拌した。反応系を85℃に昇温し6時間反応を行った。生成物を反応器から取り出し、ヘキサンで再沈澱させることにより高分子の固体を45g得た。得られた高分子の質量平均分子量は４万であった。水の接触角20度、サラダ油の接触角85度であった。高分子12以外の他の高分子も上記と同様の重合法により製造した。
【００６６】＜高分子共重合体12の重合例＞溶媒にアセトン、重合開始剤に2,2-アゾビス（2-メチルプチロニトリル）を用いた以外は高分子４の時と同様に行った。得られた高分子の質量平均分子量は３万であった。水の接触角74度、サラダ油の接触角28度であった。
【００６７】以下、評価に用いる溶媒はエタノール／イオン交換水＝80/20（wt%）を用いて評価用サンプルを調製した。硬表面基材の例にはステンレス板を用いたが、ガラス、陶器、プラスチック、タイル、床等も同様であり、特に限定しない。また、軟表面基材の例には衣類の綿を用いたが、ポリエステル、アクリル製品、ビニール製品や皮膚、髪等も同様であり、特に限定しない。
【００６８】＜硬表面基材（ステンレス）の汚れ除去性（防汚性）評価＞共重合体濃度が５%になるように調製し、ステンレス板（2cm×6cm）に0.3mL塗布し、乾燥させた。この板にサラダ油を4、5箇所にたらし、板を立てかけ、水をかけた。その時の油の落ちぐあいを３段階で目視により評価した。
３；良く落ちる。２；半分落ちる。１；落ちない。
【００６９】＜軟表面（衣類）の汚れ除去性（防汚性）評価＞高分子濃度が５%になるように調製し、5cm四方の綿に0.5mL塗布し、乾燥させた。この綿に汚れを0.1mLたらし、乾燥させた。浴比が５０になるように水を調製し、市販の洗剤（ライオン（株）社製）を用い、洗剤濃度が２０００ppmになるように加え、１０分間洗浄し、濯ぎを行った後に乾燥した。その時の汚れの落ちぐあいを３段階で目視により評価した。
３；良く落ちる。２；半分落ちる。１；落ちない。
【００７０】＜防曇性評価３＞
サンプル調製
ガラス板（10cm×10cm）に濃度１質量%の高分子溶液、あるいは分散液を1mL塗布し、キムワイプを用いて拭き、乾燥させた。このガラス板を沸騰している水の上、１０cmの高さのところに、水の面に対して６０°の角度で、処理した面を水側に向けて静置した。目視により、表面の外観を３段階で評価した。
３：曇らない　２：ガラス面の半分くらいの面積が曇る
１：曇る
以上の評価結果を表４、表５、及び表６に示す。
【００７１】
【表４】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
フッ素含有高分子共重合体	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
水の接触角	20°	20°	15°	14°	19°
サラダ油の接触角	83°	85°	80°	85°	82°
硬表面の防汚性	3	3	3	3	3
軟表面の防汚性	3	3	3	3	3
防曇性	3	3	3	3	3

【0072】

【表5】

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
フッ素含有高分子共重合体	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
水の接触角	22°	41°	20°	30°	15°
サラダ油の接触角	86°	75°	80°	67°	80°
硬表面の防汚性	3	3	3	3	3
軟表面の防汚性	3	3	3	3	3
防曇性	3	3	3	3	3

【0073】

【表6】

	比較例4	比較例5
フッ素含有高分子共重合体	(11)	(12)
水の接触角	25°	74°
サラダ油の接触角	25°	28°
硬表面の防汚性	1	1
軟表面の防汚性	1	1
防曇性	2	1

【0074】以上、結果、実施例11乃至20は基材面に優れた防汚性及び防曇性を付与することが分かる。しかも、かかる基材面は親水撥油性を十分に保持していることが分かる。従って、上記フッ素含有高分子共重合体を対象表面に処理させることにより、優れた汚れ除去性（防汚性）と防曇性を付与することができ、また親水撥油性の付与が十分にできる。

【0075】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るフッ素含有表面処理剤は、上記式（1）で表されるフルオロアルキル基を有するフッ素系ビニルモノマー（A）が1～70質量%の範囲で含まれる共重合体を含有するので、被処理基材に防汚性及び防曇性を十分に付与することのできる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	FI	テーマコード（参考）
C08F 220/24		C08F 220/24	
220/34		220/34	
220/38		220/38	
220/58		220/58	
222/02		222/02	
230/02		230/02	
C09D 133/14		C09D 133/14	
133/16		133/16	

157/12
C23C 26/00
// C09K 3/18
102

(72)発明者 小松 正典
東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

157/12
C23C 26/00
C09K 3/18
A
102

Fターム(参考) 4H020 AA03 AB02 BA13
4J038 CG141 CH201 CH211 CH251
CH261 GA09 GA13 NA05
NA06 NA07 PA06 PB02 PB05
PC02 PC04 PC05 PC08 PC10
4J100 AB07R AJ01R AJ02R AJ09R
AL08P AL08Q AL08R AL16P
AL16Q AM14Q AM21Q AP01R
AP07R BA32Q BA56Q BA56R
BA63R BA65R BB18P CA01
CA04 CA05 JA01 JA11 JA61
4K044 AA03 BA21 CA53